

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Материалы с сильными электронными корреляциями

Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев

Анализируются электронная структура и физические свойства сильнокоррелированных систем (СКС), содержащих элементы с незаполненными 3d-, 4d- и 5f-оболочками. К ним относятся чистые переходные, редкоземельные элементы, актиниды и многочисленные классы химических соединений на их основе, включая различные оксиды, в которых реализуются фазовые переходы металл–изолятор, а также купраты, манганиты, f-системы с тяжелыми фермионами и кондо-диэлектрики. Показано, что низкоэнергетическая физика этих веществ описывается тремя базовыми моделями: моделью Хаббарда, sd-обменной моделью и периодической моделью Андерсона в условиях, когда энергия кулоновского отталкивания электронов на узле U или sd-обменная энергия J имеют порядок ширины зоны проводимости W . В этой ситуации нет малого параметра и требуются непертурбативные подходы. Излагается один из таких подходов — теория динамического среднего поля (DMFT), — в котором игнорируются пространственные корреляции в системе и учитываются только динамические. Показано, что такой подход, имеющий полное обоснование в пределе большой размерности пространства ($d \rightarrow \infty$), охватывает всю физику СКС, позволяя описать наблюдаемые в них явления. Расширение DMFT, учитывающее пространственные корреляции, дает возможность количественно описать различные d- и f-системы. Бурно развивающаяся в последние годы DMFT является универсальным и наиболее эффективным методом исследования различных СКС.

PACS numbers: 71.27. + a, 71.30. + h, 74.72. – h, 75.10. – b, 75.30. – m

DOI: 10.3367/UFNr.0178.200801b.0025

Содержание

1. Введение (25).
2. Электронная структура сильнокоррелированных систем (27).
 - 2.1. Ферми-жидкостное описание. 2.2. Приближение динамического среднего поля. 2.3. Электронный спектр модели Хаббарда, рассчитанный в приближении теории динамического среднего поля.
3. Экспериментальная проверка предсказаний теории динамического среднего поля (31).
 - 3.1. Структура электронного спектра. 3.2. Фазовая диаграмма.
4. Особенности электронного строения d- и f-систем (34).
 - 4.1. d-системы. 4.2. f-системы.
5. Соединения 3d-переходных металлов (35).
 - 5.1. Фазовый переход металл–диэлектрик. 5.2. Различные типы химических соединений.
6. Купраты — высокотемпературные сверхпроводники (38).
 - 6.1. Основные экспериментальные данные. 6.2. Псевдощелевое состояние. 6.3. Особенности сверхпроводящего состояния. 6.4. Конкуренция сверхпроводящего и антиферромагнитного состояния.

7. Манганиты (45).
 - 7.1. Кристаллическая и электронная структура. 7.2. Расчет электронного спектра в теории динамического среднего поля. 7.3. Зарядовое и орбитальное упорядочение. 7.4. Ферромагнитные полуметаллы.
 8. Соединения на основе f-элементов (49).
 - 8.1. Тяжелые фермионы. 8.2. Эффект Кондо и однопримесная модель Андерсона. 8.3. Решетка Кондо и периодическая модель Андерсона. 8.4. Исследование периодической модели Андерсона методом теории динамического среднего поля. 8.5. Фазовая диаграмма. 8.6. Нестандартная сверхпроводимость.
 9. Заключение (56).
 - 9.1. Общие свойства материалов с сильными электронными корреляциями. 9.2. Теоретическое описание d- и f-систем на основе базовых моделей и теории динамического среднего поля. 9.3. Новейшие результаты исследований в теории динамического среднего поля.
- Список литературы (59).

1. Введение

В последние десятилетия центр тяжести экспериментальных и теоретических исследований природы металлических систем переместился в область переходных и редкоземельных элементов с незаполненными 3d-, 4f- и 5f-оболочками, а также химических соединений на их основе. В ранних исследованиях, в 1960-е годы, самой интригующей в этой области являлась проблема фазового перехода металл–диэлектрик (МД), наблюдаемого во многих оксидах переходных металлов при изменении

Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев. Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской 18, 620219 Екатеринбург, Российская Федерация
Тел. (343) 374-41-93, (343) 374-41-83
Факс (343) 374-52-44
E-mail: yuri.izumov@imp.uran.ru

Статья поступила 10 апреля 2007 г.,
после доработки 6 сентября 2007 г.

давления, температуры или концентрации допирующих элементов. Десятилетие спустя был открыт новый класс химических соединений с редкоземельными металлами, в которых носители электрического заряда имеют эффективную массу, превосходящую в несколько десятков или сотен раз массу электрона, — так называемые системы с тяжелыми фермионами (ТФ). В таких системах обнаружилось большое разнообразие физических явлений: фазовые переходы с возникновением магнитно-упорядоченных фаз и сверхпроводимости, диэлектрического и металлического состояния, переходы с появлением и исчезновением локализованных магнитных моментов, особенности транспортных свойств. Такое взаимодействие электрических и магнитных свойств представляло собой типичное проявление сильных взаимодействий электронных и магнитных степеней свободы во многих соединениях с 3d- и 4f-элементами. Ярким примером такого рода взаимосвязи являются манганиты с колоссальным магнитоэлектрическим эффектом, в которых умеренное магнитное поле способно радикально — от металлического до диэлектрического — изменить электронное состояние системы. Однако самым значительным и совершенно неожиданным стало открытие высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в оксидах переходных металлов. Это окончательно сместило интерес исследователей в сторону синтеза новых классов химических соединений и изучения их физических свойств. В последующие двадцать лет было открыто немало новых соединений с уникальными свойствами.

Ясно, что разнообразие физических явлений во всех этих соединениях обусловлено существованием в них незаполненных 3d-, 4f- или 5f-оболочек, вследствие чего атомы этих элементов в твердом теле сохраняют полностью или частично локализованные магнитные моменты. Сильное взаимодействие электронов этих групп между собой или с коллективизированными электронами внешних оболочек является особенностью, формирующей уникальные свойства этих соединений. Такие системы с сильным взаимодействием электронов получили название сильнокоррелированных систем (СКС). Все перечисленные выше классы химических соединений и многие другие, о которых пойдет речь в обзоре, относятся к СКС.

По мере открытия новых классов СКС возникли трудности в интерпретации физических свойств СКС с точки зрения их электронного строения. Старая зонная теория твердого тела, успешно используемая для описания свойств переходных металлов и полупроводников, оказалась неспособной объяснить свойства СКС. Дело в том, что стандартная зонная теория игнорирует межэлектронное взаимодействие, которое обычно является слабым в простых металлах и полупроводниках. Однако в СКС взаимодействие электронов имеет тот же порядок, что и ширина зоны актуальной группы электронов (как правило, принадлежащей группе 3d-, 4f- или 5f-электронов атомов основного элемента), или даже существенно больший. В этой ситуации необходим совершенно иной квантово-механический подход, выходящий за пределы теории возмущений по межэлектронному взаимодействию. За последние 40 лет начиная с пионерских работ Хаббарда [1, 2] предложено много подходов для описания электронной структуры и физических свойств вновь открываемых СКС. Обычно теоретические исследования основывались на простых моделях: модели Хаббарда,

tJ-модели, *sd*-модели и модели Андерсона. Многие из этих подходов оказались успешными для определенного класса СКС, но они не являлись универсальными и часто не позволяли работать с более сложными моделями, приближенными к реальным системам.

Казалось, что теория СКС навсегда останется лоскутной и полуколичественной в связи с трудностями учета сильного межэлектронного взаимодействия. Однако прорыв произошел после того, как в 1989 г. Метцнер и Фолхардт [3] предложили формально рассматривать систему сильно взаимодействующих электронов в пространстве с большой размерностью d (или рассматривать атомные решетки с большим числом ближайших соседей z). Оказалось, что в пределе $d \rightarrow \infty$ (или $z \rightarrow \infty$) математические уравнения, описывающие движение электронов в решетке, сильно упрощаются и могут быть решены точно при любой величине межэлектронного взаимодействия, при этом результаты вычислений в этом пределе весьма близки к результатам численных расчетов для реального пространства с размерностью $d = 3$.

Упрощение теории в случае $d \rightarrow \infty$ возникает потому, что в этой ситуации можно пренебречь пространственными флуктуациями в системе и рассматривать только динамические флуктуации. На основе этого открытия родилась теория динамического среднего поля (dynamical mean-field theory, DMFT), в которой учитывается зависимость среднего поля, действующего на данный электрон со стороны всех других электронов, от частоты (и только!), но игнорируется зависимость от волнового вектора, которая в обычных подходах приносит основные трудности в решение уравнений. В DMFT предлагается вычислительная схема, сводящая задачу о структуре электронного спектра систем взаимодействующих электронов на решетке к задаче об одном примесном центре, находящемся в эффективном динамическом поле других электронов. Предлагается метод вычисления этого поля для данной модели. Первыми в 1992 г. применили новый подход для модели Хаббарда Джордж и Котляр [4], впервые получив так называемую трехпиковую структуру спектра СКС, состоящую из узкого центрального пика, на который попадает уровень Ферми в случае половинного заполнения (один электрон на каждый атом решетки), и двух широких боковых пиков, соответствующих хаббардовским подзонам (см. также [5]). Полученный спектр определяет возможность фазового перехода металл–диэлектрик и особенности транспортных свойств системы. Вскоре такая структура была подтверждена экспериментально на ряде соединений 3d- и 4f-элементов.

В дальнейшем DMFT была применена к основным моделям СКС; результаты теоретических исследований и их сравнение с экспериментальными данными обобщены в обзоре [6]. В последние годы DMFT разработана для расчета не только простых (по составу, но не с точки зрения их исследования!), но и сложных конкретных химических соединений. Это позволяет получить электронную структуру из первых принципов — задается лишь решетка, химические элементы ее составляющие и электрические заряды на атомах. Этим вопросам посвящены обзоры [7–16], в которых детально рассматриваются свойства многих соединений, при этом отмечается удовлетворительное согласие с экспериментальными данными. Более того, имеется ряд работ, в

которых DMFT обобщается так, чтобы учесть пространственные корреляции, которые игнорировались в первоначальном подходе. Таким образом, DMFT может рассматриваться как единая теория СКС и следующие из нее физические свойства этих систем нередко количественно согласуются с экспериментальными данными. Неудивительно, что в 2006 г. основные создатели DMFT Джордж, Котляр, Метцнер и Фолхардт были удостоены специальной премии (Agilent Technologies Europhysics Prize) [17], присуждаемой за исследования в области физики конденсированного состояния.

Целью настоящего обзора является рассмотрение основных классов СКС с единой точки зрения на основе DMFT, при этом сам метод мы не будем излагать детально, поскольку по цитируемым нами обзорам читатель может самостоятельно познакомиться с его различными аспектами. Существенным является тот факт, что мы рассмотрим не какой-то один из классов СКС, по каждому из которых имеется множество детальных обзоров, но все СКС в совокупности. Главную задачу, впервые поставленную именно таким образом, мы видим в том, чтобы выявить общие элементы в электронной структуре различных соединений и интерпретировать их на основе DMFT. Вместе с тем мы хотим проследить те общие черты, которые имеются в различных классах СКС. Среди них — структура фазовых диаграмм на плоскости температура–электронная концентрация, возникновение фазового расслоения, сильная чувствительность СКС к уровню допирования другими элементами, неустойчивость по отношению к различным магнитным упорядочениям, степень локализации магнитных моментов, т.е. все то, что определяется сильными электронными корреляциями в системе.

В заключение этого введения мы хотели бы предостеречь читателя от того, чтобы у него не сложилось ложного впечатления, что до создания DMFT в теории СКС отсутствовало понимание основных явлений, обусловленных сильной корреляцией. Начиная с классических работ Хаббарда было разработано множество теоретических подходов, основанных на расцеплении уравнений движения, были развиты вариационные методы, метод вспомогательных бозонов и фермионов, численные методы, которые позволили качественно объяснить основные экспериментальные факты в физике СКС. Мы просто утверждаем, что на данном этапе наиболее универсальным методом исследования различных классов СКС, нередко позволяющим получить количественное согласие с экспериментальными данными для сложных соединений, является DMFT. Читатель может найти описание ранних теоретических подходов во многих обзорах по DMFT, приведенных в списке литературы. В частности, в русско-язычных обзорах описываются различные методы исследования моделей СКС: модели Хаббарда [18], tJ -модели [19], ВТСП-моделей [20], модели двойного обмена [21] (см. также в монографию [22]).

Более тридцати лет назад авторы опубликовали в УФН два обзора [23, 24], посвященных соединениям переходных металлов, в первую очередь V_3Si и Nb_3Sn с рекордно высокой по тому времени температурой сверхпроводящего перехода, а затем монографию [25], в которой анализировалась сверхпроводимость в этих соединениях. Однако в то время еще не были известны системы с тяжелыми фермионами и сверхпроводимость в медно-

оксидных соединениях. Ничто тогда не предвещало бурного развития этой области, последние достижения в которой мы хотим обсудить сейчас в настоящем обзоре.

2. Электронная структура сильнокоррелированных систем

2.1. Ферми-жидкостное описание

Простые металлы и полупроводники, такие, например, как кремний, прекрасно описываются зонной теорией, учитывающей движение одного электрона в периодическом поле решетки. Обоснованием такого одноэлектронного подхода является малость межэлектронного взаимодействия. С точки зрения квантово-механической теории многих тел этот подход соответствует теории ферми-жидкости Ландау. Согласно этой теории система взаимодействующих электронов описывается слабозатухающими (вблизи поверхности Ферми) квазичастицами, имеющими энергию ϵ_k и характеризующимися квазиимпульсом k . Квазичастичные состояния (о них также говорят как о когерентных состояниях) определяются полным выражением электронной функции Грина (ФГ):

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{Z_k}{\omega - \epsilon_k + i\gamma_k}, \quad (2.1)$$

а спектральная плотность $A(\mathbf{k}, \omega)$ описывается мнимой частью ФГ:

$$A(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\mathbf{k}, \omega) = Z_k \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_k}{(\omega - \epsilon_k)^2 + \gamma_k^2}. \quad (2.2)$$

Величина Z_k определяет интенсивность квазичастичного пика (для невзаимодействующих электронов $Z_k = 1$), γ_k — величину затухания квазичастицы. На поверхности Ферми $\gamma_k = 0$, т.е. квазичастицы на этой поверхности являются незатухающими состояниями.

При изменении электронной концентрации величины ϵ_k и γ_k обычно изменяются монотонно, однако для СКС это заведомо не так. При половинном заполнении зоны как было показано Моттом и Хаббардом, возможен фазовый переход металл–диэлектрик, и это является типичным экспериментальным фактом. Такая ситуация возникает при сильном межэлектронном взаимодействии. Лучше всего это явление можно объяснить в рамках простейшей модели СКС — модели Хаббарда, которая описывает систему невырожденных электронов в решетке с кулоновским отталкиванием, когда электрон оказывается на одном узле. Модель описывается гамильтонианом

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}. \quad (2.3)$$

Здесь i и j — номера узлов решетки, $\sigma = \uparrow, \downarrow$ — электронный спин, t_{ij} — матричный элемент перехода электрона между двумя узлами, U — величина кулоновского отталкивания на узле. Фермиевские операторы $c_{i\sigma}^\dagger$ и $c_{j\sigma}$ описывают рождение и уничтожение электрона на данном узле с данным спином, $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ — оператор числа электронов на узле i со спином σ .

Члены, соответствующие кинетической и потенциальной энергии в (2.3), отражают две противоположные тенденции: стремление электронов к делокализации

(кинетическая энергия) и к локализации (потенциальная энергия). Мерой величины кинетической энергии является ширина зоны $W = 2zt$ (t — матричный элемент перехода между ближайшими соседями), а мерой величины потенциальной энергии — параметр U . При $U \ll W$ справедлива ферми-жидкостная картина, т.е. система является металлом при любом неполном заполнении зоны, а при $U \gtrsim W$ поведение системы определяется конкуренцией обеих тенденций, в результате которой может возникнуть либо металлическое, либо диэлектрическое состояние, при этом имеет место сильная зависимость фермиевских состояний от электронной концентрации. Как мы увидим ниже, указанная конкуренция наиболее сильно проявляется при половинном заполнении зоны, $n = 1$.

В КС как раз реализуется ситуация $U \gtrsim W$, в которой теория возмущений по межэлектронному взаимодействию оказывается неприменимой. В этой ситуации можно использовать малый параметр другой природы, а именно $1/d$ (d — размерность пространства), что приводит к методу DMFT.

2.2. Приближение динамического среднего поля

Метцнер и Фолхардт показали [3], что при $d \rightarrow \infty$ собственно-энергетическая часть электрона $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ не зависит от квазиимпульса, а зависит только от частоты. Этот факт лежит в основе DMFT. Запишем общее выражение для электронной ФГ с учетом этого факта:

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\omega + \mu - \varepsilon_k - \Sigma(\omega)}. \quad (2.4)$$

Заметим, что в выражениях (2.1) и (2.4) подразумевается, что мы рассматриваем запаздывающую ФГ [26], которую в координатно-временном представлении для системы, описываемой гамильтонианом (2.3), обозначим как $G_{ij}(t - t')$ (спиновые индексы для простоты опускаем). Ее фурье-компонента по времени и координатам и есть выражение (2.4). Для ее вычисления удобно использовать формализм температурных ФГ:

$$G_{ij}(\tau - \tau') = -\langle \hat{T} c_i(\tau) c_j^\dagger(\tau') \rangle, \quad (2.5)$$

где все обозначения стандартны [27]: $c_i(\tau) = \exp[(H - \mu N)\tau] c_i \exp[-(H - \mu N)\tau]$, $\hat{T}$ — оператор упорядочения по мнимому времени τ , изменяющемуся в пределах $0 \leq \tau < \beta = 1/kT$, $\langle \dots \rangle$ — символ статистического усреднения. Фурье-компонента $G_{ij}(i\omega_n)$ функции (2.5) зависит от мнимых дискретных частот $i\omega_n = i(2n + 1)\pi T$. Аналитическое продолжение с мнимой оси на вещественную, $i\omega_n \rightarrow \omega + i0$, приводит к запаздывающей ФГ [26].

В пределе $d \rightarrow \infty$ собственно-энергетическая часть ФГ (2.5) также не зависит от импульсов и вместо соотношения (2.4) мы имеем аналогичное соотношение для температурной ФГ:

$$G(\mathbf{k}, i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n + \mu - \varepsilon_k - \Sigma(i\omega_n)}. \quad (2.6)$$

Просуммировав (2.6) по импульсам, получим выражение для величины $G(i\omega_n)$:

$$G(i\omega_n) = \sum_{\mathbf{k}} G(\mathbf{k}, i\omega_n) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{i\omega_n + \mu - \varepsilon_k - \Sigma(i\omega_n)}, \quad (2.7)$$

которое представляет собой не что иное как диагональный матричный элемент $G_{jj}(i\omega_n)$ ФГ (2.5) (для пространственно однородной системы узловый индекс j можно опустить).

С другой стороны, будем рассматривать $\Sigma(i\omega_n)$ как собственно-энергетическую часть ФГ $G_{\text{loc}}(i\omega_n)$ некоторой вспомогательной задачи на той же решетке, определенной с помощью действия $S[\mathcal{L}_0]$, являющегося функционалом от некоторой функции $\mathcal{L}_0(\tau - \tau')$:

$$S[\mathcal{L}_0] = - \int_0^\beta d\tau \int_0^\beta d\tau' c^+(\tau) \mathcal{L}_0^{-1}(\tau - \tau') c(\tau') + U \int_0^\beta d\tau n_\uparrow(\tau) n_\downarrow(\tau). \quad (2.8)$$

Величину $S[\mathcal{L}_0]$ следует рассматривать как эффективное действие, получающееся в результате интегрирования в функциональном интеграле для ФГ на решетке по всем узлам кроме выделенного, поэтому $\mathcal{L}_0^{-1}(\tau - \tau')$ содержит информацию обо всех узлах. Функция $\mathcal{L}_0^{-1}(\tau - \tau')$ не совпадает с затравочной ФГ для однопримесной задачи, но по смыслу является динамическим средним полем, действующим на выделенный узел со стороны других узлов решетки.

С помощью действия (2.8) мы можем вычислить электронную ФГ однопримесной задачи. Обозначим ее как $G_{\text{loc}}(i\omega_n)$. Для определения $\mathcal{L}_0^{-1}(\tau - \tau')$ запишем уравнение самосогласования, приравняв $G_{\text{loc}}(i\omega_n)$ к ФГ $G(i\omega_n)$. Таким образом получим уравнение

$$G_{\text{loc}}(i\omega_n) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{i\omega_n + \mu - \varepsilon_k - \Sigma(i\omega_n)}, \quad (2.9)$$

связывающее $\mathcal{L}_0^{-1}(i\omega_n)$ с $\Sigma(i\omega_n)$. В то же время все величины однопримесной проблемы связаны между собой уравнением Дайсона

$$\mathcal{L}_0^{-1}(i\omega_n) = G_{\text{loc}}^{-1}(i\omega_n) + \Sigma(i\omega_n). \quad (2.10)$$

Уравнения (2.9) и (2.10) позволяют вычислить обе неизвестные функции — $\mathcal{L}_0^{-1}(i\omega_n)$ и $\Sigma(i\omega_n)$. Решение уравнений предлагается искать методом итераций. Итерационная процедура состоит из следующих этапов:

1) по заданному начальному значению $\mathcal{L}_0^{-1}(i\omega_n)$ находится ФГ $G_{\text{loc}}(i\omega_n)$ однопримесной задачи с помощью действия (2.8);

2) из уравнения (2.9) определяется $\Sigma(i\omega_n)$;

3) по полученному значению $\Sigma(i\omega_n)$ из уравнения (2.10) находится уточненное значение $\mathcal{L}_0^{-1}(i\omega_n)$;

4) цикл повторяется до тех пор, пока не будут получены устойчивые значения $\mathcal{L}_0^{-1}(i\omega_n)$ и $\Sigma(i\omega_n)$.

Из найденных таким способом величин $\Sigma(i\omega_n)$ посредством аналитического продолжения находят функцию $\Sigma(\omega)$, которая определяет запаздывающую электронную ФГ (2.4).

Таким образом, DMFT сводит задачу о динамике взаимодействующих электронов на решетке к однопримесной задаче, которая может быть решена численно, позволяя тем самым избежать многих трудностей, связанных с решением исходной решеточной проблемы.

Информация о решетке, соответствующей данной модели, содержится в правой части уравнения (2.7), где от суммирования по импульсу $\mathbf{k}$ следует перейти к интегрированию по ε с соответствующей плотностью

затравочных состояний на решетке. Таким образом, в DMFT мы всегда имеем дело с исходной решеткой кристалла, обладающей конечной размерностью ($d = 3, 2$), причем переход к пределу $d \rightarrow \infty$ проявляется только в том, что мы полагаем, что собственно-энергетическая часть ФГ не зависит от импульса. Сравнение результатов вычислений, выполненных в приближении DMFT, с результатами численных расчетов, проведенных с помощью диагонализации малых кластеров, показывает, что $d = 3$ и даже $d = 2$ являются достаточно высокими размерностями, при которых различие результатов не существенно. В то же время DMFT не предполагает никакой малости параметров гамильтониана. Формально малым параметром является $1/d$.

Джордж и Котляр [4] впервые применили общую идею DMFT к модели Хаббарда с гамильтонианом (2.3) и показали, что задача о движении электрона по решетке в условиях сильного межэлектронного взаимодействия сводится к задаче об одном примесном центре, помещенном в "море" невзаимодействующих между собой электронов, которые создают динамическое среднее поле, действующее на электрон, находящийся в этом выделенном центре, т.е. сводится к хорошо изученной одно-электронной модели Андерсона [28]. Расчет эффективных параметров этой вспомогательной модели и составляет основную трудность метода DMFT. Мы не будем здесь описывать вычислительную процедуру, а перейдем сразу к изложению результатов расчета для модели Хаббарда с гамильтонианом (2.3). Основные результаты представлены на рис. 1, где показана локальная плотность состояний¹

$$A(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k}, \omega). \quad (2.11)$$

Рисунок 1 переходит из обзора в обзор, поскольку он является классической иллюстрацией электронной структуры СКС. Мы видим, как с возрастанием кулоновского параметра U система переходит от режима слабых электронных корреляций к режиму СКС, так что при половинном заполнении зоны, когда уровень Ферми лежит в точке $\omega = 0$, система из металлического состояния переходит в диэлектрическое. При промежуточных значениях U возникает трехпиковая структура, состоящая из центрального пика и двух широких боковых максимумов. Эти максимумы соответствуют двум хаббардовским подзонам, выявленным более 40 лет назад с помощью эвристического подхода расщепления электронной функции Грина [1, 2]. Хаббардовские подзоны отвечают некогерентному уходу электрона с атомного уровня, занятого двумя электронами с противоположными спинами, или переходу электрона на пустой атомный уровень.

Происхождение боковых пиков можно понять, рассмотрев гамильтониан (2.3). Кинетический член становится диагональным в импульсном представлении, тогда как кулоновский — в узловом представлении. Это

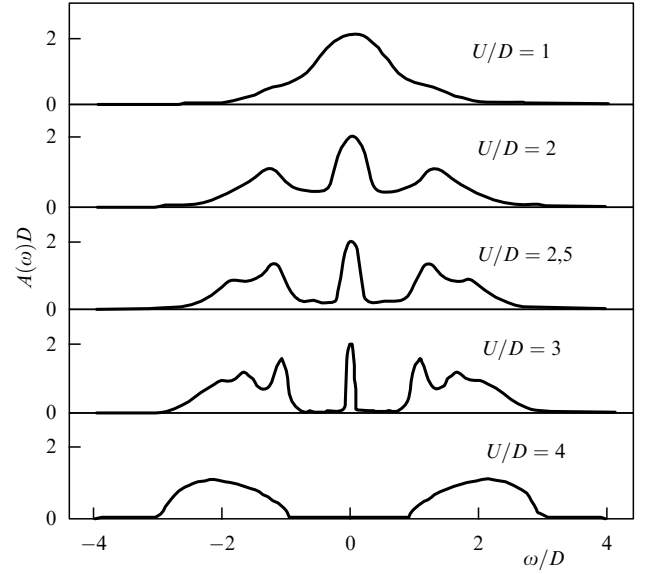


Рис. 1. Локальная спектральная плотность в модели Хаббарда при температуре $T = 0$ и половинном заполнении, $n = 1$, рассчитанная в DMFT [4]. D — полуширина затравочной зоны.

означает, что при слабом межэлектронном взаимодействии, $U \ll W$, импульсное представление является наиболее удобным для описания и спектральная плотность определяется выражением типа (2.1). Напротив, в случае $U \gg W$ удобно узловое представление и спектральная плотность близка к плотности для изолированного атома,

$$A(\omega) = \frac{1/2}{\omega + U/2} + \frac{1/2}{\omega - U/2}. \quad (2.12)$$

В промежуточном случае, $U \sim W$, спектральная плотность должна отражать черты обоих пределов (2.1) и (2.12), поэтому и возникает трехпиковая структура, показанная на рис. 1.

Таким образом, в спектре одночастичных состояний модели Хаббарда имеется две энергетических шкалы. Одна из них — ширина пика квазичастичных состояний, назовем ее ϵ_f^* , другая — расстояние между пиками некогерентных состояний, т.е. величина порядка U . Низкоэнергетическая шкала ϵ_f^* определяется выражением $\epsilon_f^* \sim ZD$, где Z — вес квазичастичного состояния (см. формулу (2.1)), D — полуширина зоны, она же — энергия Ферми при половинном заполнении. Для СКС $Z \ll 1$, поэтому $\epsilon_f^* \ll D$. Интегральная интенсивность высокоэнергетических возбуждений, образующих некогерентные пики, определяется фактором $1 - Z$. Как мы увидим ниже, подобная структура квазичастичного спектра является характерной также и для других моделей СКС и наблюдается экспериментально в различных веществах, принадлежащих к классу СКС.

2.3. Электронный спектр модели Хаббарда, рассчитанный в приближении теории динамического среднего поля

На рисунке 2 представлены результаты расчетов спектральной плотности в модели Хаббарда при конечной температуре [29], выполненных в другой методике DMFT. Как мы отмечали, необходимо решить вспомогательную задачу однопримесной модели Андерсона,

¹ Величина $A(\omega)$, определяемая соотношением (2.11), является по существу обычной плотностью состояний в электронном спектре (обозначаемой чаще всего как $\rho(\omega)$). В литературе по DMFT $A(\omega)$ принято называть локальной плотностью состояний, поскольку она представляет собой спектральную плотность вспомогательной однопримесной задачи, которая и вычисляется. Уравнение самосогласования приводит к тождеству $A(\omega) = \rho(\omega)$. В дальнейшем мы используем оба обозначения — $A(\omega)$ и $\rho(\omega)$.

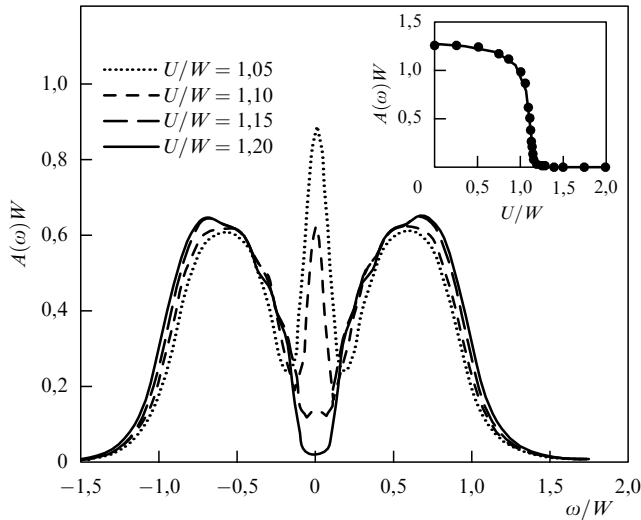


Рис. 2. Эволюция спектральной плотности в модели Хаббарда с возрастанием U при конечной температуре $T = 0,0276 W$, где W — ширина затравочной зоны. На вставке показана зависимость квази-частичного пика от U [29].

при этом численные методы ее решения могут быть различными. Так, в цитированной работе [4] использовался квантовый метод Монте-Карло (quantum Monte-Carlo, QMC), а в работе [29] — метод численной ренорм-группы (NRG)². Из рисунка 2 видно, что в области промежуточных значений U спектр имеет трехпиковую структуру. Интенсивность квази-частичного пика резко падает, не обращаясь, однако, в нуль, в некоторой окрестности критической точки затем постепенно уменьшается до нуля при возрастании U . На рисунке 3а показано поведение зависимости $A(0)W(U/W)$ с изменением температуры. Гистерезис, обнаруженный при увеличении и уменьшении величины U , свидетельствует о фазовом переходе металл–диэлектрик первого рода (рис. 4). Критические значения U_{c2} и U_{c1} потери устойчивости металлической и диэлектрической фаз, существование которых проявляется в гистерезисе (рис. 3б), являются начальными точками спинодалей, которые пересекаются в критической точке T_c , где имеет место фазовый переход второго рода. При $T < T_c$ происходит фазовый переход первого рода, при $T > T_c$ фазового перехода между металлической и диэлектрической фазами нет — осуществляется только кроссовер.

Температурная зависимость электросопротивления в металлической фазе модели Хаббарда вблизи фазового перехода металл–диэлектрик показана на рис. 5. Этот рисунок был получен в DMFT, где вспомогательная

² В работе [29] использовался алгоритм Фая и Хирша [30] в QMC-методе. В последнее время предложено чрезвычайно эффективное обобщение QMC-метода — метод "continuous time quantum Monte-Carlo expansion" [31], свободный от недостатков обычного QMC-метода и позволяющий выполнять вычисления при очень низких температурах. Уже имеются первые приложения нового метода к моделям СКС [32]. Эффективность метода настолько высока, что позволяет проводить DMFT-расчеты для актинидов с несколькими орбиталями на примесном центре. С использованием этого метода, по-видимому, можно проводить LDA + DMFT-расчеты (LDA — от англ. Local Density Approximation — приближение локальной (электронной) плотности) электронного спектра для сколь угодно сложных СКС.

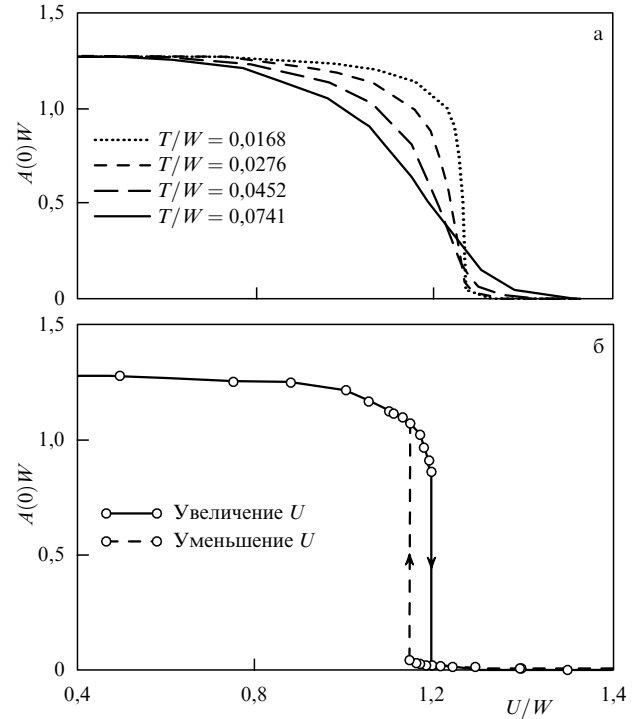


Рис. 3. Температурное поведение высоты квази-частичного пика (а) и гистерезис при увеличении и уменьшении величины U (б) [29].

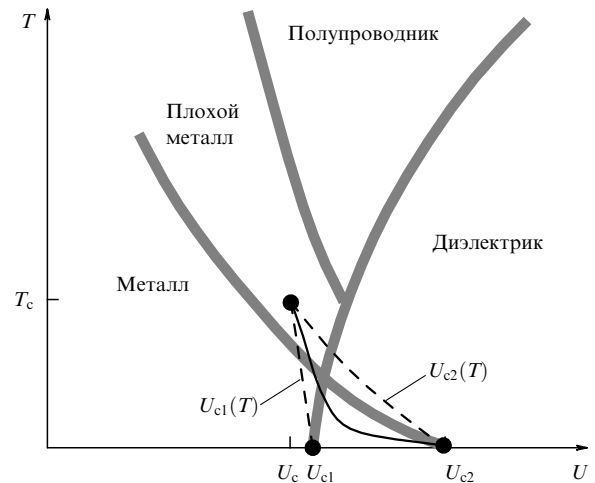


Рис. 4. Схематическая фазовая диаграмма модели Хаббарда на плоскости (T, U) [9]. Штриховые линии — спинодали, сплошная кривая соответствует фазовому переходу первого рода, размытые кривые соответствуют кроссоверу.

задача, включающая в себя эффективную однопримесную модель Андерсона, решалась методом итерационной теории возмущений (IPT) — еще одним, часто используемым в DMFT методом. При низких температурах $\rho \sim T^2$, причем этот температурный интервал соответствует режиму $T \ll \epsilon_f^*$. В этом интервале сопротивление определяется формулой

$$\rho \sim \rho_M \left(\frac{T}{\epsilon_f^*} \right)^2, \quad \rho_M \sim \frac{\hbar a}{e^2}, \quad (2.13)$$

где ρ_M — моттовский предел ρ , соответствующий среднему пробегу порядка межатомного расстояния a . Резкое возрастание ρ при $T \sim \epsilon_f^*$ соответствует "пло-

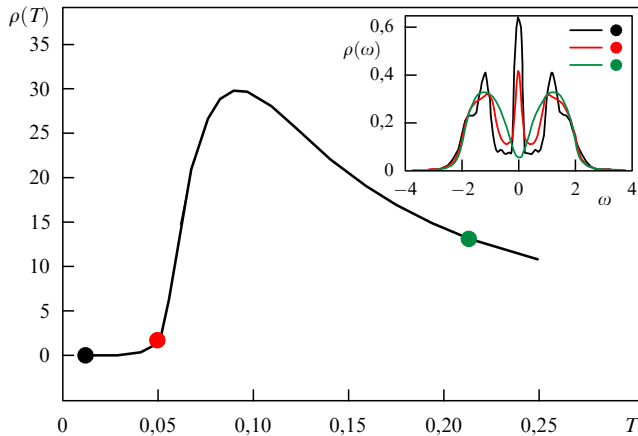


Рис. 5. Сопротивление металлической фазы вблизи МД-перехода ($U = 2,4 W$) как функция температуры T по данным расчета по методу DMFT модели Хаббарда [9]; значения T выражены в единицах матричного элемента перескока между ближайшими соседями t . На вставке показана спектральная плотность для трех отмеченных кружками на кривой $\rho(T)$ температур.

хому" ("некогерентному") металлу, в котором квазичастичный пик сильно подавлен, но еще существует. Наконец, в области $T \gg \epsilon_f^*$ квазичастицы полностью отсутствуют и в транспорте проявляется псевдощель, определяющая полупроводниковый характер проводимости. На вставке рис. 5 показано подавление квазичастичного пика с возрастанием температуры, что и обуславливает характер температурной зависимости сопротивления в СКС.

Природа квазичастичного пика вполне понятна. Этот пик по существу является резонансом Абрикосова–Сула, впервые предсказанным в связи с проблемой эффекта Кондо, возникающим в металле, содержащем парамагнитные примеси. Его называют также кондовским пиком, образующимся вблизи уровня Ферми вследствие многократного рассеяния электрона на примеси, сопровождающегося переворотом спина. В рассматриваемой модели Хаббарда изначально нет локализованных спинов на узлах решетки, но есть спиновые флуктуации и рассеяние электронов на них приводит к резонансу электронов на поверхности Ферми. Это явление будет подробно рассмотрено в разделе 8.

В случае отклонения от половины заполнения трехпиковая структура сохраняется, но с возрастанием уровня допирования $\delta = n - 1$ нижняя хаббардовская зона смещается в сторону химического потенциала, а ширина квазичастичного пика существенно увеличивается, однако его высота не изменяется (рис. 6а). Из рисунка 6б видно, что максимальное значение мнимой части спиновой динамической восприимчивости существенно уменьшается с возрастанием уровня допирования. Рассеяние электронов на флуктуациях спина, спектральная плотность которых определяется величиной $\text{Im } \chi(\omega)$, и приводит к квазичастичному пику, представляющему собой резонанс Абрикосова–Сула. На рисунке 6в показана вычисленная температурная зависимость времени спинрешеточной релаксации $1/T_1$, которая определяется величиной $\text{Im } \chi(\omega)$. Эта величина изменяется с возрастанием уровня допирования так же, как и сама спиновая плотность. Представленные на рис. 2–6 результаты DMFT-расчетов демонстрируют типичное поведение спиновой плотности СКС в зависимости от величины

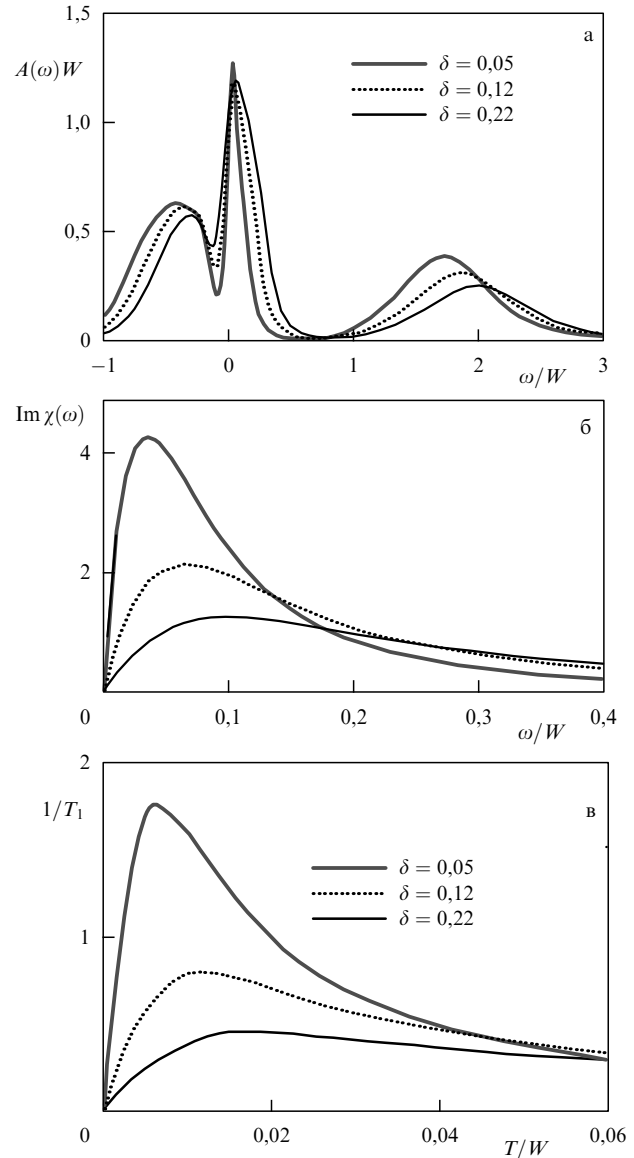


Рис. 6. Эволюция электронной (а) и спиновой (б) спектральной плотности модели Хаббарда с возрастанием уровня допирования. Расчет выполнен по методу DMFT при $T = 0$ и $U/W = 2$. (в) Температурная зависимость времени релаксации $1/T_1$, вычисленная при том же значении параметра U/W [33].

кулоновского отталкивания U , электронной концентрации n и температуры T . Эти зависимости могут служить теоретической основой для интерпретации результатов экспериментальных исследований СКС.

3. Экспериментальная проверка предсказаний теории динамического среднего поля

3.1. Структура электронного спектра

Развитие экспериментальных методов исследования электронной структуры твердого тела позволило подтвердить многие качественные предсказания DMFT. Прежде всего это относится к трехпиковой структуре спектра веществ в сильнокоррелированной металлической фазе вблизи моттовского перехода. Существование находящейся глубоко под уровнем Ферми хаббардовской подзоны, обусловленной некогерентными процес-

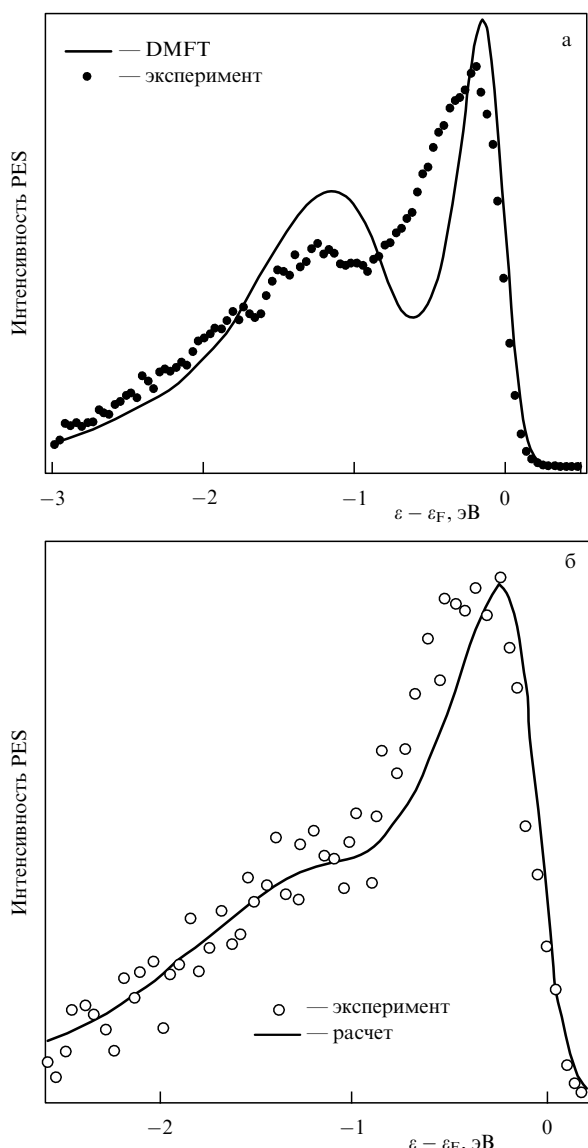


Рис. 7. Сравнение экспериментальной и рассчитанной спектральной плотности V_2O_3 , допированного Sr (для того чтобы перевести систему в область фазового перехода МД) [7]: (а) по данным работ [35, 36], (б) по новейшим данным [37].

сами переходов на локализованных атомных уровнях, впервые было продемонстрировано еще в 1992 г. в работе Фуджимори и др. [34] на примере соединения $NiS_{2-x}Se_x$ с помощью фотоэмиссионной спектроскопии (photoemission spectroscopy, PES). Наблюдение квазичастичного пика в этом соединении было проведено позднее.

В качестве примера наблюдения трехпиковой структуры приведем рис. 7а, на котором показаны спектральная плотность в V_2O_3 , измеренная с помощью PES (точки), и результаты расчетов по методу LDA + DMFT (QMC) (сплошная кривая)³. Теоретическая кривая имеет квазичастичный и некогерентный (хаббардовский) пики,

положение которых совпадает с положением экспериментальных пиков.

На рисунке 7б приведены недавно полученные экспериментальные данные и результаты DMFT-расчетов для фазы парамагнитного металла (PM). В работе [37] получено также правильное соотношение интенсивностей квазичастичного и некогерентного пиков. Вычисления проведены при значении кулоновского потенциала $U = 4,2$ эВ. Показано, что интенсивность когерентного пика в PM-фазе при варьировании температуры от 400 К до 1200 К изменяется всего на 10 %, что также согласуется с экспериментальными результатами.

На рисунке 8 приведена спектральная плотность для двух соединений, измеренная методом PES (ниже уровня Ферми) и методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии (x-ray absorption spectroscopy, XAS) (выше уровня Ферми). Хорошо просматриваются обе хаббардовские подзоны и квазичастичный пик. Результаты расчетов по методу LDA + DMFT (QMC) удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Весьма поучителен рис. 9, на котором сравниваются спектральные плотности четырех соединений с одной и той же кристаллической структурой, рассчитанные с помощью методов LDA + DMFT (QMC) и LDA (т.е. без учета корреляции). Как видно, LDA не дает хаббардовских подзон. Для соединений $SrVO_3$ и $CaVO_3$ вся спектральная плотность сосредоточена в области квазичастичного пика, поэтому эти соединения согласно предсказаниям стандартной зонной теории (и при учете сильных корреляций) являются металлами. Предсказания для двух других соединений, $LaTiO_3$ и $YTiO_3$, драматически различаются: LDA предсказывает металлическое состояние, тогда как учет сильных корреляций приводит к диэлектрическому состоянию с широкой щелью в спектре, что соответствует действительности.

3.2. Фазовая диаграмма

Рассмотрим теперь, как согласуются предсказанная DMFT-структура фазовой диаграммы (см. рис. 4) с реальной. В качестве примера представим (рис. 10) фазовые диаграммы двух соединений: V_2O_3 и $NiS_{2-x}Se_x$. В первом случае фазовый переход металл – диэлектрик происходит при приложении давления или при допировании (см. верхнюю шкалу абсцисс). Как видим, допирование эквивалентно "химическому давлению", поскольку вид фазовой диаграммы не зависит от того, какое давление мы прикладываем, реальное или "химическое". Во втором случае фазовый переход металл – диэлектрик происходит в результате допирования. Низкотемпературные области, в которых существуют магнитоупорядоченные фазы, отличаются друг от друга. В соединении V_2O_3 при низких температурах реализуется только антиферромагнитная диэлектрическая (AFI) фаза, тогда как в $NiS_{2-x}Se_x$ происходит чередование AFI-фазы, слабоферромагнитной диэлектрической (WFI) фазы и антиферромагнитной металлической (AFM) фазы.

Такая ситуация весьма типична для самых различных СКС-материалов, в которых происходят фазовые переходы металл – диэлектрик: низкотемпературные фазы могут сильно различаться по характеру магнитного или другого типа упорядочения. Это связано с различием в кристаллической структуре и электронном строении соединений, в которых существенную роль играют

³ Аббревиатура метода означает следующее: DMFT (QMC) указывает, каким образом решалась вспомогательная задача об однопримесной модели Андерсона, LDA указывает способ расчета зонной структуры соединения. В LDA обменно-корреляционная энергия зависит только от электронной плотности однородного электронного газа [38].

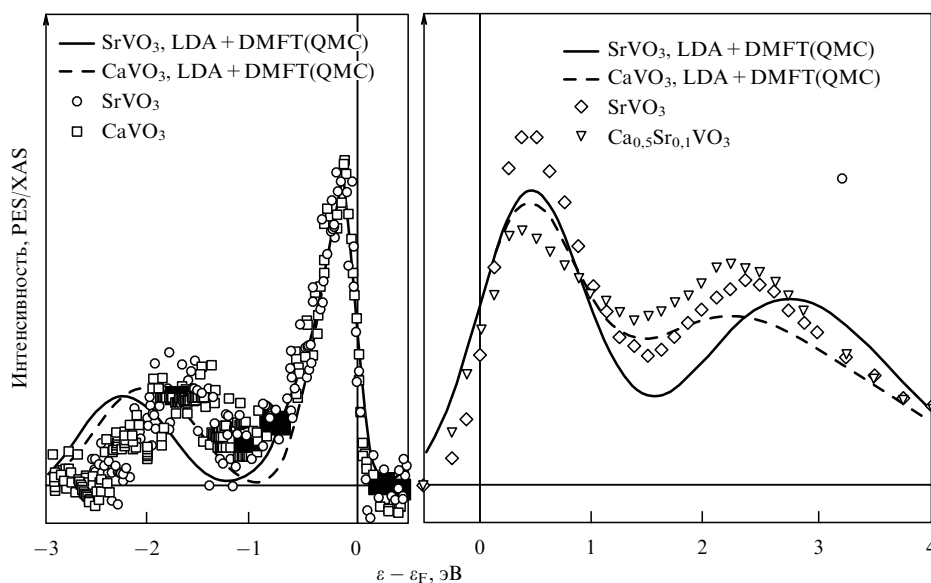


Рис. 8. Сравнение экспериментальных данных (символы), полученных с помощью PES и XAS, и рассчитанных по методу DMFT (кривые) электронных плотностей SrVO_3 и CaVO_3 . (Из работы [10].)

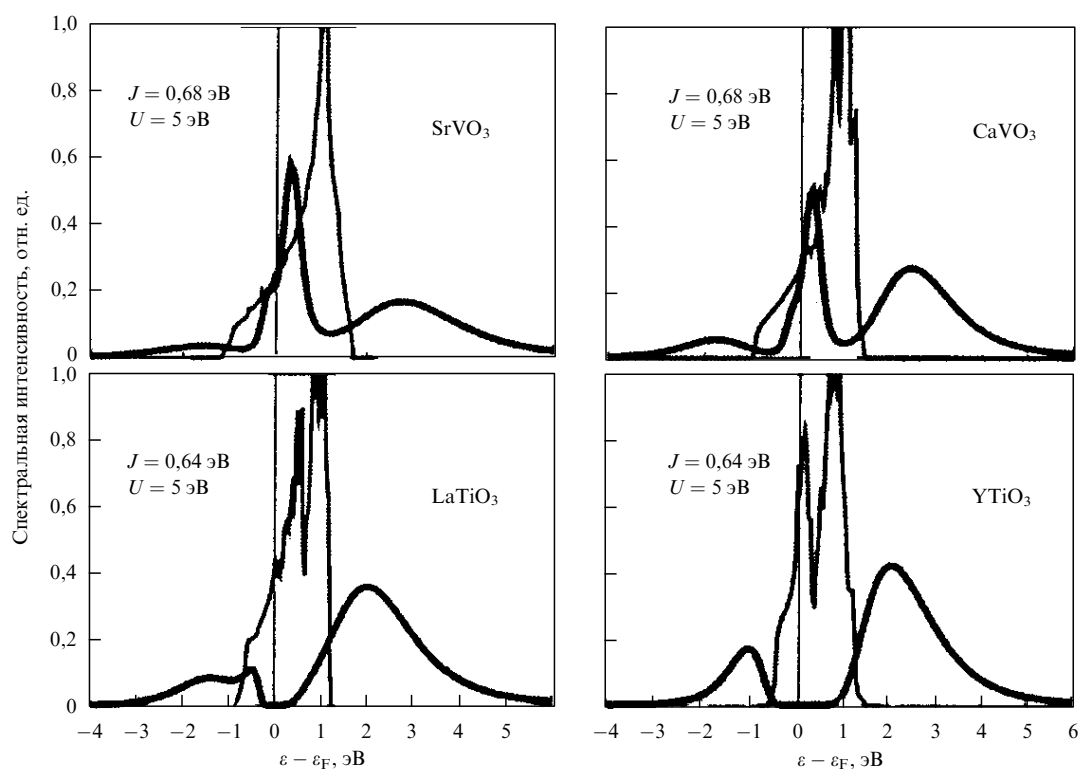


Рис. 9. Результаты расчетов спектральной плотности для четырех изоморфных соединений без учета электронных корреляций (тонкие кривые) и при их учете (жирные кривые) [8].

специфические магнитные взаимодействия, различные по величине и типу в разных материалах, которые не учитывались при построении фазовой диаграммы, представленной на рис. 4. Что касается высокотемпературных частей диаграммы, лежащих за пределами области магнитного упорядочения, то они весьма схожи и качественно соответствуют схематичной диаграмме, приведенной на рис. 4, несмотря на то, что на рис. 4 представлены фазы в зависимости от величины кулоновского отталкивания U , а на диаграммах рис. 10 — в зависимости от давления и концентрации. Однако следует иметь в виду, что на рис. 10 по оси абсцисс отложена относительная величина кулоновского взаимодействия U/W , которая может изменяться в результате увеличения матричных элементов t_{ij} перехода электронов с узла на узел. Увеличение W эквивалентно уменьшению U , откуда следует подобие фазовых диаграмм, представленных на рис. 4 и 10 (обращаем внимание на то, что на указанных диаграммах последовательность металлической и диэлектрической фаз различна!). Особенности фазовых

сти от давления и концентрации. Однако следует иметь в виду, что на рис. 10 по оси абсцисс отложена относительная величина кулоновского взаимодействия U/W , которая может изменяться в результате увеличения матричных элементов t_{ij} перехода электронов с узла на узел. Увеличение W эквивалентно уменьшению U , откуда следует подобие фазовых диаграмм, представленных на рис. 4 и 10 (обращаем внимание на то, что на указанных диаграммах последовательность металлической и диэлектрической фаз различна!). Особенности фазовых

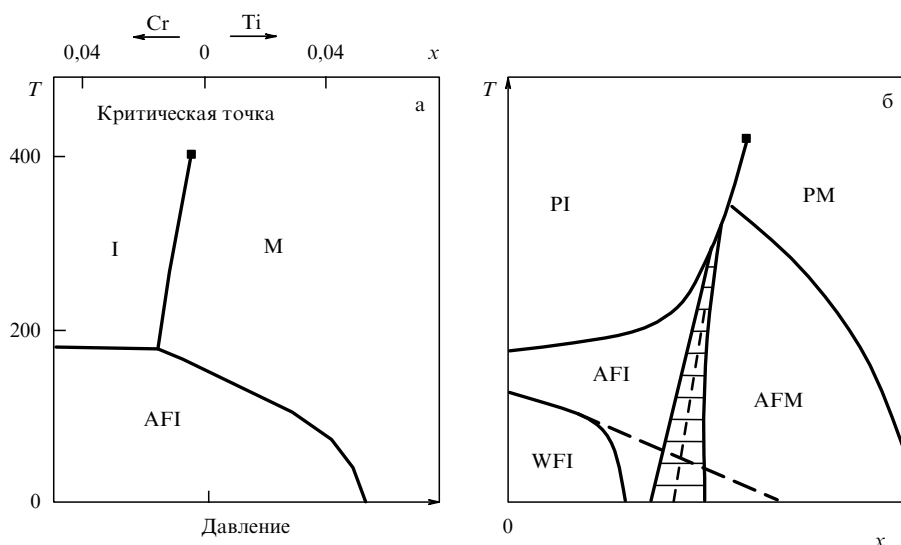


Рис. 10. Фазовые диаграммы V_2O_3 (а) и $NiS_{2-x}Se_x$ (б): I — диэлектрик, M — металл, AFI — антиферромагнитный диэлектрик, AFM — антиферромагнитный металл, WFI — слабоферромагнитный диэлектрик, PI и PM — парамагнитные диэлектрик и металл соответственно. (Из обзора [7].)

диаграмм для разных классов СКС будут рассмотрены в разделах 6–8. Мы пока не затрагивали вопроса о характере парамагнитного состояния диэлектрических или металлических фаз, т.е. о степени локализации атомных магнитных моментов в СКС, которая сильно зависит от электронного строения вещества и величины энергетических параметров. Этот вопрос будет рассмотрен при обсуждении конкретных классов СКС.

4. Особенности электронного строения d- и f-систем

4.1. d-системы

В чистых d- и f-элементах и тем более в химических соединениях на их основе имеется много электронных состояний (атомных орбиталей), дающих вклад в плотность состояний вблизи уровня Ферми. Таким образом, встает вопрос о том, с какими электронами мы должны иметь дело, когда используем упрощенную модель типа Хаббарда или какие-либо другие модели СКС. Расчеты зонной структуры вещества по методу LDA (без учета корреляций) обычно дают сложную паутину дисперсионных кривых ε_k , происходящих от различных орбиталей. При обсуждении физических свойств d- и f-систем мы должны прежде всего выделить орбитали, происходящие от электронов незаполненных оболочек. Эти электроны остаются сильно локализованными в твердом теле, тогда как s- и p-электроны внешних оболочек коллективизируются. Поскольку d- и f-электроны сильно локализованы вблизи атомных остовов соответствующих d- и f-элементов, их кулоновское отталкивание на одном узле особенно значительно, поэтому его величина U должна быть важным параметром электронной структуры.

Необходимо отметить, что d- или f-состояния выходят на поверхность Ферми, как это следует из анализа величин сцепления (адгезии) в ряду переходных элементов в зависимости от числа электронов в незаполненной оболочке. К этому выводу приводят также результаты многочисленных LDA-расчетов зонной структуры d- и

f-систем. Степень локализации электронов увеличивается в ряду 3d-элементы, 4f-элементы и 5f-элементы, и это следует учитывать при построении упрощенных (базовых) моделей соответствующих систем.

В случае 3d-элементов имеет место значительная делокализация (коллективизация) этих электронных состояний и можно ограничиться только их учетом при описании физических свойств данных веществ, таких как магнитная восприимчивость, транспортные и термодинамические характеристики. В этой ситуации можно использовать модель Хаббарда с гамильтонианом (2.3), если игнорировать вырождение электронных состояний по орбитальному квантовому числу.

4.2. f-системы

В 4f- и 5f-элементах (лантанидах и актинидах) локализация электронов в незаполненных оболочках сильнее, и поэтому необходимо учитывать коллективизированные электронные состояния, происходящие от внешних оболочек. Назовем их условно s-электронами. Тогда мы приходим к одной из двух базовых моделей. Одна из них — периодическая модель Андерсона (periodic Anderson model, PAM), задаваемая гамильтонианом

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + \varepsilon_f \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}^f + U \sum_i n_{i\uparrow}^f n_{i\downarrow}^f + \sum_{ij\sigma} (V_{ij} c_{i\sigma}^+ f_{j\sigma} + V_{ij}^* f_{j\sigma}^+ c_{i\sigma}), \quad (4.1)$$

здесь $c_{i\sigma}^+$ ($c_{i\sigma}$), $f_{j\sigma}^+$ ($f_{j\sigma}$) — операторы рождения (уничтожения) соответственно s- и f-электрона, $n_{i\sigma}^f = f_{i\sigma}^+ f_{i\sigma}$ — оператор числа f-электронов на узле i со спином σ , ε_f — атомный уровень f-электрона, V_{ij} — матричный элемент гибридизации s- и f-электронов.

Таким образом, PAM учитывает полностью локализованные f-электроны, коллективизированные s-электроны и их гибридизацию, при этом игнорируется взаимодействие между s-электронами, но принимается во внимание сильное кулоновское взаимодействие f-электронов. Эта модель кроме параметров W и U , тех же, что и

в модели Хаббарда, включает в себя еще параметр гибридизации V . Изначально f -электроны считаются полностью локализованными, но их движение по решетке становится возможным благодаря гибридизации с коллективизированными электронами.

Другая модель, которая акцентирует в f - и d -системах взаимодействие спиновых и зарядовых степеней свободы через обменное взаимодействие, задается гамильтонианом

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} - J \sum_{i\sigma\sigma'} (S_i S_{\sigma\sigma'}) c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma'}, \quad (4.2)$$

здесь S_i — оператор локализованного на узле i спина незаполненной электронной оболочки d - или f -атома, s — спин коллективизированного электрона, J — так называемый sd -обменный (или sf -обменный) интеграл. Модель (4.2) называют sd -моделью или в последние годы решеткой Кондо (Kondo lattice model, KLM).

Если кулоновский параметр U в гамильтониане (4.1) или параметр обмена J в гамильтониане (4.2) имеют большую величину, то говорят о режиме сильных электронных корреляций, и тогда при работе с этими моделями возникают те же трудности, что и в случае более простой модели Хаббарда, описываемой гамильтонианом (2.3). Эти трудности могут быть преодолены с помощью метода DMFT. Соответствующие результаты будут рассмотрены при обсуждении тех классов СКС, которые описываются РАМ или КЛМ. Забегая вперед, отметим, что сильные корреляции в обеих моделях также приводят к появлению вблизи уровня Ферми острого квазиэлектронного пика, который определяет всю низкоэнергетическую физику в области соответствующих параметров модели. Это подтверждает ранее высказанное суждение о том, что DMFT является наиболее универсальным адекватным методом, описывающим различные классы СКС.

Остановимся теперь на том, что не учитывается в трех базовых моделях, представленных своими гамильтонианами. Это — вырождение электронных состояний d - или f -типа. Состояния d -типа пятикратно вырождены, но если учесть кристаллическое поле, действующее со стороны соседних атомов, то в твердом теле это вырождение снимается. Характер расщепления вырожденного уровня отдельного атома определяется симметрией его окружения. Многие соединения переходных металлов, например оксиды, имеют кубическую симметрию. Атомы непереходных элементов (лиганды, скажем кислород) нередко формируют октаэдры или тетраэдры, окружающие атом переходного элемента. В поле кубической симметрии пятикратно вырожденный d -уровень расщепляется на два уровня, принадлежащих группе состояний $t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$ и $e_g(d_{x^2-y^2}, d_{3z^2-r^2})$. В октаэдрическом окружении триплетные состояния t_{2g} имеют более низкую энергию, чем дублетные e_g -состояния. В тетраэдрическом окружении положение уровней изменяется на противоположное. Таким образом, в зависимости от окружения заполняются уровни либо с t_{2g} -симметрией, либо с e_g -симметрией, и мы имеем дело с актуальными электронами (лежащими вблизи поверхности Ферми), трехкратно или двукратно вырожденными. Эта группа уровней расплывается в полосу, которую и следует ассоциировать с электронами, рассматриваемыми в модели Хаббарда. При расчете электронной структуры какого-либо конкретного d -соединения по

методу LDA + DMFT следует учитывать именно эти электронные состояния.

В f -системах, содержащих лантаниды или актиниды, ситуация другая: $4f$ -состояния и тем более $5f$ -состояния в твердом теле сильнее локализованы, чем $3d$ -состояния, поэтому для описания их свойств, прежде всего транспортных, необходимо учитывать, кроме того, группу коллективизированных электронов и взаимодействие с ними по типу гибридизации или обмена. По этой причине мы должны использовать более сложные, чем модель Хаббарда, модели, а именно РАМ или sd -модель [28]. Сразу следует отметить, что РАМ является более общей моделью и в определенных условиях ее можно свести к sd -модели [39].

5. Соединения 3d-переходных металлов

5.1. Фазовый переход металл–диэлектрик

Многие годы центральной проблемой в исследовании соединений 3d-элементов оставалась природа фазового перехода металл–диэлектрик (МД). Неясен был вопрос о том, каким образом металл с незаполненной электронной зоной может стать диэлектриком. Мотт был первым, кто дал физическое объяснение этому явлению [40–43]. Согласно его интуитивной идее за это может быть ответственно сильное электрон-электронное взаимодействие, которое зонная теория игнорирует. Действительно, представим себе вещество, состоящее из атомов, которые отдают по одному электрону в зону коллективизированных состояний. Без учета кулоновского взаимодействия это вещество будет являться металлом. Однако если учесть сильное кулоновское взаимодействие U двух электронов, попадающих на один атом, то для переноса электрона с узла на узел потребуется большая энергия. Поскольку при половинном заполнении на каждом атоме имеется по одному электрону, перенос электронов по решетке при больших U становится невозможным. Другими словами, зона одночастичных состояний расщепляется на две подзоны, нижняя из которых включает в себя систему с одним электроном на узле, а верхняя — с двумя, и уровень Ферми лежит в щели между ними. Таким образом, при половинном заполнении исходной зоны вещество будет являться диэлектриком. Фазовый переход металл–диэлектрик при $n = 1$ называют моттовским переходом.

Позднее Хаббард с помощью расчетов в рамках модели, носящей его имя, подтвердил эту идею Мотта, поэтому расщепленные вследствие электронной корреляции зоны называют нижней и верхней хаббардовскими подзонами. Представленные в разделе 3 результаты DMFT подтверждают такую картину электронного спектра модели Хаббарда и определяют тонкую структуру спектра металлической фазы вблизи фазового перехода. Однако диэлектрическое состояние системы при $U > U_c$ и $n = 1$ влияет на металлическую фазу при концентрации n , отличной от единицы, но близкой к ней, что может привести к распространению диэлектрической фазы на область электронных концентраций $n \neq 1$. Таким образом, переход металл–диэлектрик ожидается при $n = 1$ и отношении U/W , принимающем некоторое критическое значение, но также и в окрестности линии $n = 1$. Отсюда следует, что имеется по крайней мере два

пути осуществления фазового перехода в экспериментах на реальных СКС: один связан с изменением ширины зоны W (и, следовательно, с увеличением параметра U/W) посредством приложения внешнего или внутреннего (химического) давления, а второй — с допированием исходной системы. Первый путь называют ВС-МИТ (от англ. band width-control metal-insulator transition (MIT)), а второй — FC-МИТ (от англ. filling-control MIT).

Обсудим кратко, каким образом к проблеме МД-фазового перехода можно подойти, исходя из теории ферми-жидкости, в которой каждому состоянию электрона в решетке с заданным импульсом ставится в соответствие состояние для невзаимодействующих электронов в той же решетке, поэтому в рамках этой теории, казалось бы, невозможно подойти к диэлектрической фазе. Вспомним, однако, что в теории ферми-жидкости спектральный вес квазичастичного состояния определяется величиной

$$Z < 1, \quad Z \sim \frac{m}{m^*}, \quad (5.1)$$

зависящей от отношения массы электрона к эффективной массе квазичастицы m^* . Если m^* увеличивается с возрастанием кулоновского взаимодействия, то интенсивность квазичастичного пика уменьшается и при $m^* \rightarrow \infty$ $Z \rightarrow 0$. Таким образом, расходимость эффективной массы носителей вследствие электрон-электронного взаимодействия означает переход металла в диэлектрическое состояние, хотя описать диэлектрическую фазу в рамках теории ферми-жидкости просто нельзя. Подход к описанию диэлектрической фазы был теоретически развит Бринкманом и Райсом [44]. Увеличение эффективной массы носителей в окрестности МД-фазового перехода наблюдается во многих расчетах СКС. Увеличение m^* приводит ко многим аномалиям металлической фазы реальных СКС вблизи фазового перехода, и эти аномалии тем отчетливее, чем ближе фазовый переход к переходу второго рода. Мы уже видели из результатов расчета электронной структуры по методу DMFT, что фазовый переход первого рода может возникнуть в простой модели, например модели Хаббарда, т.е. вследствие корреляции. Однако в результате взаимодействия электронной системы, например, с атомным беспорядком или с решеточными степенями свободы обычно вместо непрерывного фазового перехода происходит переход первого рода.

Фазовый переход металл–диэлектрик, обусловленный электронной корреляцией, принято называть моттовским или мотт-хаббардовским фазовым переходом. Подчеркнем его отличие от фазовых переходов, обусловленных возникновением какого-либо дальнего порядка, например магнитного, когда на границе новой зоны Бриллюэна возникает энергетическая щель, исчезающая при $T > T_N$. Следует отметить еще один тип немоттовского фазового перехода металл–диэлектрик, при котором возникает некоторая сверхструктура при $T < T_N$ в стехиометрическом соединении и вещество является диэлектриком, но при отклонении от стехиометрии появляются карманы носителей на границах новой зоны Бриллюэна и вещество становится проводником. Такая ситуация часто наблюдается в купратах меди, в которых реализуется высокотемпературная сверхпроводимость.

Наряду с моделью Хаббарда при анализе соединений 3d-элементов используется так называемая *pd*-модель,

которая учитывает *d*-состояния на атомах переходного элемента и *p*-состояния на атомах лигандов. Гамильтониан, описывающий *pd*-гибридизацию, можно представить в виде

$$H = \varepsilon_d \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}^d + U_{dd} \sum_i n_{i\uparrow}^d n_{i\downarrow}^d + \varepsilon_p \sum_{j\sigma} n_{j\sigma}^p + V_{pd} \sum_{ij\sigma} (d_{i\sigma}^+ p_{j\sigma} + p_{j\sigma}^+ d_{i\sigma}), \quad (5.2)$$

здесь i — номер атома переходного элемента, j — номер атома лиганда. В этой модели рассматриваются лишь атомные уровни *d*- и *p*-электронов и не учитывается движение электронов по решетке. Однако благодаря *pd*-гибридизации возникает возможность перехода электрона с *d*-подрешетки на *p*-подрешетку с эффективным матричным элементом перескока между ближайшими узлами в *d*-подрешетке

$$t \sim \frac{V_{pd}^2}{\varepsilon_d - \varepsilon_p}, \quad (5.3)$$

определяющим ширину зоны носителей.

В этой ситуации важную роль играет энергия переноса заряда $\Delta = \varepsilon_d - \varepsilon_p$ (в соединениях 3d-элементов *d*-уровень лежит выше *p*-уровня лигандов). Когда $\Delta \gg U_{dd}$, то ширина гибридной зоны $V_{pd}^2/\Delta \ll U_{dd}$ и система представляет собой моттовский диэлектрик. В том случае, когда $\Delta \ll U_{dd}$, необходимо сравнивать две энергии: ширину зоны V_{pd}^2/Δ и энергетическую щель Δ , разделяющую энергии *d*- и *p*-состояний. При достаточно большой величине Δ и выполнении условия $V_{pd}^2/\Delta \ll \Delta \ll U_{dd}$ возникает фазовый переход в диэлектрическое состояние, обусловленный переносом заряда (charge-transfer MIT — CT-MIT) [45].

Непосредственную информацию об электронной структуре реальных веществ получают с помощью спектроскопических методов исследования. Сравнение экспериментальных данных с результатами модельных расчетов позволяет определить основные параметры гамильтониана, причем необходимые априорные оценки этих параметров могут быть сделаны, например, в LDA-расчетах.

5.2. Различные типы химических соединений

Анализ экспериментальных и теоретических данных по электронной структуре и фазовым переходам металл–диэлектрик в различных соединениях переходных 3d-элементов дан в фундаментальном обзоре Имады, Фуджимори и Токуры [46], опубликованном в 1998 г. (см. также [47]). Список исследованных соединений представлен в табл. 1. Как видно, в списке преобладают оксиды, но присутствуют также сульфиды и селениды.

Список начинается с четырех ВС-МИТ-соединений: V_2O_3 , NiS , $NiS_{2-x}Se_x$ и $RNiO_3$. Первые два уже давно известны как прототипы соединений, в которых под действием внешнего или химического давления осуществляется переход металл–диэлектрик. Соединение V_2O_3 считается моттовским диэлектриком, тогда как NiS и $NiS_{2-x}Se_x$ считаются диэлектриками с переносом заряда между 3d-состояниями *Ni* и *pr*-состояниями халькогена. При этом зона *pr*-состояний заполнена, а верхняя хаббардовская подзона *Ni* пуста. Соотношение между шириной заполненной зоны и энергетической щелью между

Таблица 1. Соединения 3d-элементов, в которых обнаружен фазовый переход металл–диэлектрик (по данным обзора [46])

Соединение	Тип перехода*	Температура** T_N , К	Параметр***	Переход****	Структура, размерность*****
V_2O_{3-y}	MH	~ 180	FC, BC	1	3
$NiS_{2-x}Se_x$	CT	40–80	BC	1	Корунд, 3
$RNiO_3$	CT	130–240	T , BC	1	Рутил, 3
$NiS_{1-x}Se_x$	CT	260	T , FC, BC	1	Перовскит, 3
$Ca_{1-x}Sr_xVO_3$	—	—	—	—	3
$La_{1-x}Sr_xTiO_3$	MH	140	FC	C	Перовскит, 3
$La_{1-x}Sr_xCuO_{2.5}$ *****	CT	110	FC	C	1 или 3
ВТСП-купраты					
$Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$	CT	—	FC	C	1 или 2
$BaVS_3$	MH	~ 35	T	C	1
Fe_3O_4	—	—	T	1	Шпинель, 3
$La_{1-x}Sr_xFeO_3$	CT	740 ($x = 0$) 134 ($x = 1$)	FC T		Перовскит, 3
$La_{2-x}Sr_xNiO_{4+y}$	CT	~ 500 ($x = y = 0$)	FC	C	2, K_2NiF_4
$La_{1-x}Sr_{1+x}MnO_4$	CT	120	—	—	2, K_2NiF_4
$La_{1-x}Sr_xMnO_3$	CT	140	FC	C	Перовскит, 3
$La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$	CT		FC	C	2
Манганиты	См. раздел 7				
$FeSi$			T	CR	Перовскит, 3
VO_2	(MH)		T	1	1 или 3
Ti_2O_3	MH		FC, T $T = 400–600$ К		Рутил, 3 Корунд
$LaCoO_3$	CT		T	CR	Перовскит, 3
$La_{1,17-x}A_xVS_{3,17}$	(MH)		FC ($x_c \sim 0,35$) $T = 280$ К	CR	2

* MH — Мотт-Хаббардовский фазовый переход, CT — фазовый переход с переносом заряда.
 ** Температура Нееля стехиометрических соединений.
 *** Контрольный параметр, при изменении которого происходит фазовый переход: BC — ширина зоны, FC — заполнения зоны, T — температура.
 **** Указан род фазового перехода: 1 — переход первого рода, C — непрерывный переход (второго рода), CR — кроссовер.
 ***** Указан тип кристаллической решетки и(или) эффективная размерность соединения.
 ***** См. табл. 2.

пр- и 3d-зонами может быть изменено в результате приложения давления или допирования. Аналогичная ситуация имеет место в соединениях $RNiO_3$, где R — редкоземельный элемент из ряда от La до Lu.

Соединение V_2O_3 является наиболее изученным из тех соединений, в которых происходит фазовый переход металл–диэлектрик. Соединение имеет структуру корунда, в котором атомы V образуют цепочки вдоль оси c и структуру пчелиных сот в базисной плоскости. Каждый атом V окружен октаэдрами из атомов, имеющими тригональное искажение, вследствие чего трехкратно вырожденный t_{2g} -уровень расщепляется на два — невырожденный и двукратно вырожденный — и согласно расчетам зонной структуры с невырожденным уровнем следует связать электроны с сильной корреляцией, которые доминируют на поверхности Ферми.

Поэтому невырожденная модель Хаббарда может являться адекватной моделью, описывающей соединение V_2O_3 с параметрами W и U , удовлетворяющими условию фазового перехода металл–диэлектрик, т.е. соотношению $U \sim W$.

Фотоэмиссионные спектры (см. рис. 7) указывают на существование под поверхностью Ферми широкой области некогерентных состояний, соответствующих нижней хаббардовской подзоне, и квазичастичного пика на уровне Ферми. DMFT-расчеты хорошо подтверждают эти экспериментальные данные. Из фазовой диаграммы, приведенной на рис. 10, видно, что МД-фазовый переход, происходящий при приложении к исходному соединению внешнего или химического давления, имеет BC-MIT-тип. Эксперименты также показывают, что при приближении к границе фазового перехода со стороны металлической

фазы за счет уменьшения давления электронная теплоемкость (коэффициент γ в соотношении $C = \gamma T$) возрастает, что соответствует увеличению эффективной массы в 3–5 раз. Совокупность всех экспериментальных данных свидетельствует о том, что V_2O_3 демонстрирует пример моттовского фазового перехода, описываемого невырожденной моделью Хаббарда. Результаты исследования электронной структуры методом DMFT мы уже обсуждали в разделе 3. Там же обсуждались и другие соединения, перечисленные в табл. 1 до купратов. DMFT дает удовлетворительное описание этих представителей СКС. Купраты, являющиеся высокотемпературными сверхпроводниками, будут рассмотрены в разделе 6.

Двигаясь далее вниз по таблице, мы приходим к группе соединений Fe_3O_4 и допированных стронцием исходных соединений $LaFeO_3$, La_2NiO_4 , $LaMnO_4$, в которых МД-фазовый переход обусловлен упорядочением разновалентных ионов переходного элемента. Ярчайшим и давно известным представителем таких соединений является Fe_3O_4 .

Магнетит Fe_3O_4 имеет структуру шпинели, в которой одна треть ионов Fe находится в тетраэдрическом окружении ионов, а две трети — в октаэдрических узлах. Тетра- и октаэдрические узлы называют А- и В-узлами соответственно. При температуре $T_V \approx 120$ К происходит изменение сопротивления на два порядка, обусловленное упорядочением ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , — явление, известное как фазовый переход Вервея. На узлах А находятся только ионы Fe^{3+} , тогда как на узлах В половину ионов составляют ионы Fe^{3+} , а другую половину — ионы Fe^{2+} , имеющие спины соответственно $S = 5/2$ и $S = 3/2$. В точке T_V начинается упорядочение этих ионов в подрешетке В, так что низкотемпературная упорядоченная фаза становится почти диэлектрической. Это упорядочение возникает в результате кулоновского отталкивания ионов на соседних узлах в В-подрешетке, поскольку оно минимизирует кулоновскую энергию кристалла. Магнетит является ферромагнетиком, в котором спины А- и В-подрешеток антипараллельны, причем магнитное упорядочение возникает при температуре Кюри $T_C = 858$ К, так что магнитное и зарядовое упорядочение являются совершенно разделенными.

Зарядовое упорядочение другого типа, обнаруженное в $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ при температуре ниже 210 К и $x \approx 2/3$, сопровождается наличием антиферромагнитного порядка. Одно из исходных соединений, $LaFeO_3$, является антиферромагнитным диэлектриком с $T_N = 134$ К. В твердом растворе $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ температура Нееля монотонно убывает с увеличением x . Когда x достигает приблизительно $2/3$, сопротивление при $T = 207$ К резко

возрастает, при этом наблюдается узкий термический гистерезис, что свидетельствует о фазовом переходе первого рода в фазе с двумя дальними порядками: диэлектрическим и антиферромагнитным.

Соединение La_2NiO_4 , имеющее структуру слоистого соединения K_2NiO_4 , при допировании стронцием показывает кооперативное упорядочение дырок при одновременном упорядочении спинов ионов Ni. В зависимости от концентрации Sr в соединении $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ может возникнуть либо зарядовое упорядочение типа волн зарядовой плотности, либо появление заряженных диагональных доменных стенок. Зарядовое упорядочение проявляется в аномалиях транспортных и оптических свойств при концентрации Sr $x = 1/3$ и $1/2$.

Упомянем еще одно соединение — $La_{1-x}Sr_{1+x}MnO_4$, в котором также проявляется зарядовое упорядочение вблизи $x = 1/2$. Стехиометрическое соединение $LaSrMnO_4$ ($x = 0$) может рассматриваться как моттовский диэлектрик с антиферромагнитным упорядочением.

Группа манганитов со структурой перовскита (см. табл. 1), принадлежащая к обширному классу соединений с ферромагнитным упорядочением, в которых наблюдается колоссальный магнитоэлектрический эффект, будет рассмотрена в разделе 7.

6. Купраты — высокотемпературные сверхпроводники

6.1. Основные экспериментальные данные

Высокотемпературная сверхпроводимость была открыта в группе допированных оксидов меди, имеющих в основе структуру перовскита (табл. 2). Важнейшим структурным элементом в них являются плоскости CuO_2 , разделенные плоскостями, составленными из атомов La либо Nd, Y, Bi. Каждый атом Cu окружен шестью атомами, образующими октаэдр. Так устроены исходные стехиометрические соединения, являющиеся антиферромагнитными диэлектриками. ВТСП возникает в допированных соединениях при замещении непереходного элемента атомами элемента с другой валентностью.

Рассмотрим подробнее исходное соединение La_2CuO_4 . Поскольку в нем присутствуют трехвалентный La и ионы Cu^{2+} , имеющие конфигурацию d^9 , состояния t_{2g} полностью заполнены. В кристаллическом поле искаженного октаэдра из двух состояний с e_g -симметрией $d_{3z^2-r^2}$ также заполнены, а $d_{x^2-y^2}$ наполовину свободны (поскольку имеется еще вырождение по спину). Сильное кулоновское отталкивание на узле приводит к образованию щели, и соединение становится диэлектриком. По

Таблица 2. ВТСП-купраты

Соединение	Тип перехода	T_N , К	Параметр	Переход	$T_c^{\max}$, К	Интервал допирования, где $T_c \neq 0$
$La_{2-x}Sr_xCuO_4$	СТ	300	FC	С	40	$x = 0,06-0,25$
$Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$	СТ	~ 240	FC	С	24	$x = 0,15-0,17$
$YBa_2Cu_3O_{7-y}$ (YBCO – Y123)	СТ	~ 400	FC	С	94	$y = 0,1-0,7$
$Bi_2Sr_2Ca_{1-x}R_xCu_2O_{8+\delta}$ (Bi2212)	СТ	260	FC	С	90	$\delta = 0,11-0,18$
$HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ ($n = 1-3$)	СТ		FC	С	97–135 164 ($P = 31$ ГПа)	$\delta = 0,08-0,12$

энергии $2p_\sigma$ -орбитали кислорода лежат вблизи $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей меди, поэтому происходит pd -гибридизация соседних атомов Cu и O, вследствие чего La_2CuO_4 является примером соединения СТ-типа, согласно аргументам, приведенным в разделе 5. Соединение La_2CuO_4 представляет собой антиферромагнитный диэлектрик с температурой Нееля $T_N \approx 300$ К и остается им при температурах, немного превышающих T_N , благодаря сильным корреляционным эффектам.

Допированное соединение $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$, где $M = \text{Sr, Ba, Ca}$, при $x \leq 0,05$ является диэлектриком, но при больших x становится металлом, при этом антиферромагнитный дальний порядок разрушается, однако во всей металлической области обнаруживается ближний магнитный порядок. Корреляционная длина магнитного порядка ξ изменяется с возрастанием x по закону $\xi \sim a/\sqrt{x}$, где a — постоянная решетки. Вследствие большой кристаллической анизотропии флуктуации магнитного порядка сильны в плоскости CuO_2 , поэтому корреляционная длина ξ фактически совпадает со средним расстоянием между допированными атомами. Электрические свойства, прежде всего проводимость, также проявляют сильную анизотропию, поэтому рассматриваемое соединение в отношении электрических и магнитных свойств является квазидвумерным. При допировании атомы замещают только La и не попадают на CuO_2 -плоскости. Двухвалентные ионы Sr, Ba, Ca, замещающие трехвалентные ионы La, образуют в CuO_2 -плоскостях дырки, которые являются носителями заряда.

Антиферромагнитное обменное взаимодействие очень велико: $J \approx 1600$ К, хотя $T_N \approx 300$ К. Столь большая разница между J и T_N подтверждает представление об этом соединении как о квазидвумерном магнетике. Если бы это соединение являлось точно двумерным, то в нем не должно было бы существовать магнитного дальнего порядка. Однако благодаря наличию некоторой обменной связи между плоскостями в соединении устанавливается трехмерный магнитный порядок с T_N существенно меньшей, чем J , как и должно быть для квазидвумерных систем. Считается, что La_2CuO_4 является квазидвумерным гейзенберговским антиферромагнетиком с магнитным моментом на ионах Cu, равным $0,4 \mu_B$. Отклонение величины магнитного момента от $0,5 \mu_B$ обусловлено квантовыми флуктуациями, всегда присутствующими в любой антиферромагнитной структуре.

Фазовые диаграммы ВТСП-купратов схожи между собой, поэтому мы приведем на рис. 11 схематический вид фазовой диаграммы, характерной в общих чертах для различных групп ВТСП-материалов. На плоскости (T, x) , например, для системы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ диаграмма выглядит следующим образом. При $0 \leq x < 0,05$ имеется диэлектрическая антиферромагнитная фаза, причем T_N быстро спадает от максимального значения при стехиометрическом составе до нуля. При дальнейшем возрастании x возникает нормальная металлическая фаза с магнитным состоянием типа спиновой жидкости, а затем сверхпроводящая фаза. Температура сверхпроводящего перехода T_c проходит через максимум при $x \approx 0,15$ и снова обращается в нуль при $x \approx 0,3$. За пределами интервала $0,05 \leq x < 0,3$ имеет место нормальная металлическая фаза. Максимальные значения T_c в точке $x_m \approx 0,15$ составляют около 40 К, причем x_m принято называть оптимальной концентрацией. Интер-

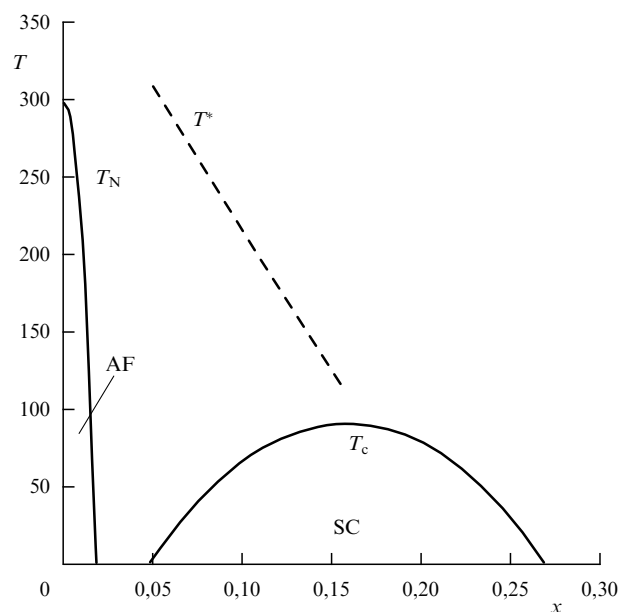


Рис. 11. Схематический вид фазовой диаграммы ВТСП-купратов.

вал $x < x_m$, в котором наблюдается сверхпроводящее состояние, соответствует режиму, называемому недодопированным, а интервал $x > x_m$ — режиму, называемому передопированным. На рисунке 11 также присутствует штриховая линия, проходящая в области нормальной металлической фазы, где меняется характер нормального состояния и происходит кроссовер от обычного состояния металлической системы (выше линии T^*) к особому металлическому состоянию (см. раздел 6.2).

Мы подробно описали основные свойства системы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Другое семейство купратов, $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, замечательно тем, что допирование церием привносит в CuO_2 -плоскости не дырки, а электроны, однако характер фазовой диаграммы в общих чертах остается прежним, хотя изменяются размеры фазовых областей на плоскости (T, x) . Так, антиферромагнитная диэлектрическая фаза существует при $0 \leq x < 0,13$; сразу за ней следует металлическая сверхпроводящая фаза, причем интервал существования последней в неодимовой системе уже, чем в лантановой.

6.2. Псевдощелевое состояние

Вернемся теперь к фазовой диаграмме, представленной на рис. 11, обратив особое внимание на линию, обозначенную как T^* . Уже давно было замечено, что свойства нормальной металлической фазы для недодопированных и передопированных купратов сильно различаются. В последнем случае металлическая фаза достаточно хорошо описывается картиной ферми-жидкости: имеется определенная поверхность Ферми и затухание квазичастиц стремится к нулю при приближении к ней. В случае недодопированных систем при достаточно низких температурах ($T < T^*$) наблюдаются аномалии всех электронных свойств системы. Изменение свойств при пересечении линии T^* не носит резкого характера и не является фазовым переходом, а представляет собой кроссовер от обычного ферми-жидкостного состояния к псевдощелевому состоянию. Само понятие псевдощелевого состояния означает прежде всего понижение плотности состояний на поверхности Ферми. Об этом свиде-

тельствует, в частности, весьма заметное уменьшение линейного коэффициента γ в электронной теплоемкости и паулиевской магнитной восприимчивости χ_0 при переходе через линию T^* и в особенности данные туннельных экспериментов и фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (angle-resolved PES — ARPES).

Метод ARPES позволяет непосредственно измерять спектральную плотность квазичастиц в окрестности поверхности Ферми и восстанавливать саму поверхность Ферми. Оказалось, что во всех исследованных классах ВТСП-купратов наблюдается характерное явление: разрушение части поверхности Ферми вдоль направлений $(0, k_y)$ и $(0, k_x)$ зоны Бриллюэна, тогда как в диагональных направлениях (k_x, k_y) поверхность Ферми сохраняется в обычном смысле: при переходе через нее интенсивность ARPES-спектра резко падает. В направлениях $(0, k_y)$ и $(k_x, 0)$ изменение $A(k, \omega)$ происходит на широком интервале, причем при фиксированном квазиимпульсе плотность $A(k, \omega)$ имеет двугорбую структуру с минимумом на "бывшей" поверхности Ферми, которая существовала бы в отсутствие псевдощелевого состояния, например, при $T > T^*$. Детальное обсуждение этого явления содержится в фундаментальных обзорах Садовского [48, 49], а последние данные можно найти в обзоре [50], посвященном ARPES-исследованию $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, и в работе [51], посвященной изучению системы Bi_2Te_2 (см. также ссылки, приведенные в этих работах). Таким образом, в ВТСП-купратах поверхность Ферми имеет "арочный" характер, т.е. сохраняется только на дугах, примыкающих к диагональным направлениям зоны Бриллюэна.

Столь необычные свойства нормальной фазы недопированных купратов, несомненно, должны влиять на формирование механизмов ВТСП и поэтому сразу привлекли большое внимание теоретиков. Имеются два сценария возникновения псевдощелевого состояния. В одном из них появление псевдощели связывается с флуктуациями куперовских пар при $T > T_c$, которые в точке T_c приводят к когерентному сверхпроводящему состоянию. Другой основывается на флуктуациях спинного или зарядового параметров порядка, которые в металлической фазе всех купратов весьма велики, хотя в области существования сверхпроводящей фазы и магнитный, и диэлектрический дальние порядки отсутствуют. Первый механизм, по-видимому, менее вероятен, поскольку наиболее сильно псевдощелевое состояние проявляется при уменьшении уровня допирования вплоть до $x \approx 0,05$, по мере отхода от области сверхпроводимости. Однако флуктуации спинного порядка возрастают при приближении к стехиометрическому составу, при котором система становится антиферромагнитным диэлектриком.

Рассмотрим динамическую магнитную восприимчивость для металлической системы, находящейся в состоянии, близком к антиферромагнитному упорядочению [52]:

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) \approx \frac{\xi^2}{1 + \xi^2(\mathbf{q} - \mathbf{Q})^2 - i\omega/\omega_s}, \quad (6.1)$$

здесь $\mathbf{Q} = (\pm\pi, \pm\pi)$ — волновой вектор антиферромагнитной структуры в диэлектрической фазе, ω_s — характерная частота флуктуаций, ξ — корреляционная длина спинных флуктуаций. Взаимодействие электронов со

спиновыми флуктуациями пропорционально $\chi(\mathbf{q}, \omega)$, поэтому должно резко возрастать для тех электронов на поверхности Ферми, волновые векторы которых близки к границам магнитной зоны Бриллюэна, либо для электронов, расположенных на плоских участках поверхности Ферми (если они существуют), разделенных вектором $\mathbf{Q}$. Так возникают две модели, в которых будет проявляться псевдощелевое состояние: модель "горячих" точек и модель "горячих" участков вблизи поверхности Ферми [48]. Недодопированные системы находятся вблизи половинного заполнения зоны, так что невозмущенная зонными корреляциями поверхность Ферми лежит вблизи магнитной зоны Бриллюэна и для нее возможна реализация одной из двух предложенных моделей.

Вблизи "горячих" точек области k -пространства шириной ξ^{-1} электроны сильно рассеиваются с изменением импульса на вектор $\mathbf{Q}$, что приводит к открытию псевдощели в окрестности этих точек, подобно тому, как на всей поверхности Ферми возникает щель, обусловленная возникновением антиферромагнитной фазы, если затравочная поверхность Ферми обладает нестингом (nesting). Если пренебречь динамикой спинных флуктуаций и считать статические флуктуации гауссовыми, то в одномерном случае задача о взаимодействии электронов с такими флуктуациями может быть решена точно [48], и ее решение можно использовать для качественного исследования ситуации в двумерном случае. Результаты расчетов указывают на псевдощелевой характер электронных состояний на горячих участках ферми-поверхности, отражая, в частности, двугорбую структуру спектральной плотности состояний (рис. 12).

В изложенном подходе игнорируются сильные электронные корреляции, присущие всем ВТСП-купратам. Кулоновское взаимодействие вообще явно нигде не учитывалось, хотя неявным образом оно присутствует в выражениях для корреляционной длины ξ и силы взаимодействия электронов со спиновыми флуктуациями Δ , которые вводились феноменологически, но их микроскопическая природа основана на (кулоновском) взаимодействии электронов. Сильные кулоновские корреляции, как мы видели выше, наиболее эффективно учитываются в DMFT. Имея в виду приложение теории к купратам, авторы работ [53, 55–57] предложили гибридный подход, представляющий собой комбинацию микроскопического DMFT-метода и описанного выше метода включения статических спинных флуктуаций [48] через феноменологические параметры ξ и Δ . Кулоновские корреляции в рамках однозонной модели Хаббарда предлагается учитывать в схеме стандартного подхода DMFT в предположении, что собственно-энергетическая часть электрона $\Sigma(\omega)$ зависит только от частоты. Наличие неоднородностей в системе, учитываемых с помощью корреляционной длины ξ , приводит к вкладу в собственную энергию $\Sigma_k(\omega)$, зависящую от квазиимпульса. Предполагается аддитивность вкладов $\Sigma(\omega)$ и $\Sigma_k(\omega)$. С использованием такого подхода, названного DMFT + Σ_k , при параметрах модели $U = 4t$ и $n = 0,8$ были рассчитаны плотность состояний $\rho(\omega)$ и спектральная плотность $A(k, \omega)$, двугорбая структура которых свидетельствовала об образовании псевдощелевого состояния. Вычисление дисперсионных кривых показало, что поверхность Ферми имеет дырочную структуру: для импульсов, примыкающих к направлению

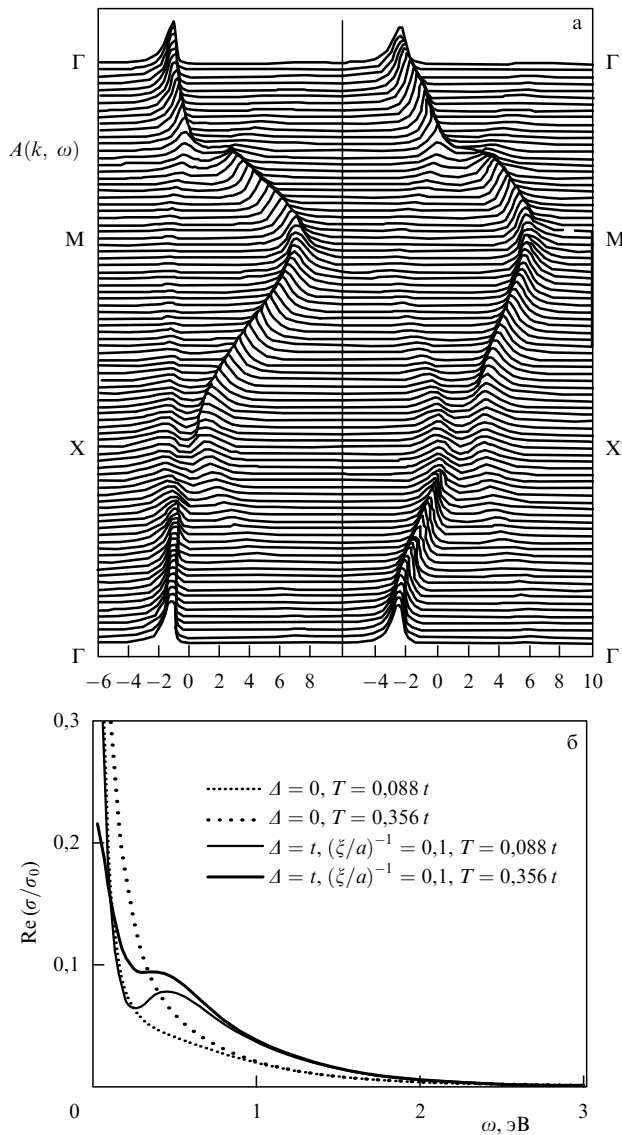


Рис. 12. Проявления псевдощелевого состояния в модели Хаббарда, полученные из DMFT + Σ_k -вычислений при параметрах: $U = -4t$, $t' = -4t$, $n = 0,8$. (а) Спектральная плотность $A(\mathbf{k}, \omega)$ вдоль симметричных направлений первой зоны Бриллюэна $\Gamma(0,0) \rightarrow X(\pi,0) \rightarrow M(\pi,\pi) \rightarrow \Gamma(0,0)$ при $\Delta = 2t$, $T = 0,088t$ [53]. (б) Действительная часть оптической проводимости при двух значениях температуры; $t = 0,25$ эВ, $(\xi/a)^{-1} = 0,1$ [54].

$(0,0) - (\pi,\pi)$ имеются хорошо определенные квазичастицы, тогда как в направлении точек $(0,\pi)$ и $(\pi,0)$ возникает типичная двугорбая структура $A(k, \omega)$ и можно говорить о разрушении поверхности Ферми вблизи этих точек (рис. 12а).

На рисунке 12б представлена действительная часть оптической проводимости, вычисленной для тех же значений параметров при двух температурах и двух значениях интенсивности псевдощелевых флуктуаций Δ . Видно, что при отличной от нуля величине Δ на кривой $\text{Re } \sigma(\omega)$ в металлической фазе возникает провал в области низких частот, который постепенно исчезает при повышении температуры. При высоких частотах порядка $\omega \sim U$ наряду с друде-пиком возникает широкий максимум, обусловленный возбуждением электронов и их переходом в верхнюю хаббардовскую подзону. В диэлектрической фазе друдевский пик исчезает, а про-

водимость при $\omega = 0$ быстро падает с уменьшением корреляционной длины ξ статических флуктуаций. Такая картина поведения $\text{Re } \sigma(\omega)$ соответствует наблюдаемой в купратах.

В таком подходе имеются определенные трудности, прежде всего в обосновании аддитивности $\Sigma(\omega)$ и $\Sigma_k(\omega)$, однако этот подход обладает привлекательностью ввиду того, что позволяет изучать явление при изменении параметров ξ и Δ , характеризующих флуктуации в системе, хотя сами эти параметры неявно определяются выбранными значениями основных параметров модели U и n . Заметим в связи со сказанным, что метод DMFT + Σ_k , учитывающий пространственные флуктуации, не представляет собой систематического метода разложения по параметру $1/d$, а является скорее эвристическим подходом. В последние годы появились различные предложения по введению в схему DMFT пространственных флуктуаций, главным образом путем перехода от решеточной задачи к задаче для некоторого локального кластера (но не одного узла), помещенного в эффективную среду, создающую динамическое среднее поле, воздействующее на него [12]. Вопросу выхода за предел $d \rightarrow \infty$ и включению тем самым пространственных флуктуаций в схему DMFT посвящен ряд серьезных теоретических исследований [58, 59], хотя полной ясности в этой проблеме пока нет. Множество предложенных новых подходов, в том числе полностью микроскопических (не использующих феноменологические величины ξ и Δ), обсуждаются в работах [48, 51, 54]. Упомянем также работу [53], в которой дается расширение метода DMFT + Σ_k на тот случай, когда исходят не из модельного гамильтониана Хаббарда, а учитывают реальную зонную структуру вещества по методу LDA. Такой подход был назван LDA + DMFT + Σ_k .

В работе [53] указанный подход применен к соединению $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{SrCu}_2\text{O}_8$, выбранному по той причине, что имеется много данных ARPES-исследований таких систем. В этой работе учитывается конкретная структура электронных состояний $d_{x^2-y^2}$ для ионов Cu, которые и вычисляются по методу LDA. Из расчетных LDA-данных определяются основные параметры, определяющие низкоэнергетическую физику системы: матричные элементы $t, t', \dots$ переходов между ближайшими и следующими соседями, локальный кулоновский потенциал U , величина спин-электронного взаимодействия Δ . Расчеты проводились для недодопированного соединения с $\delta = 0,15$, $\Delta = 0,21$ эВ, $\xi = 5a$ и $T = 255$ К. Результаты вычислений $\rho(\omega)$, $A(k, \omega)$, поверхности Ферми и ARPES-спектров подтверждают полную картину псевдощелевого состояния и хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Большинство ARPES-исследований купратов выполнено на системе Bi2212 [60], результаты первых успешных исследований LSCO приведены в [61] и выполненных в последнее время — в [50]. В работе [50] детально изучены ARPES-спектры $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ в широком интервале: $0,03 < x < 0,30$. Эти экспериментальные результаты подтвердили эволюцию электронных свойств с изменением уровня допирования, описанную выше на основе теоретического исследования. В передопированном режиме система ведет себя как ферми-жидкость, но в недодопированном режиме при концентрации дырок вплоть до $x = 0,03$ обнаруживаются все признаки псевдощелевого состояния. Поверхность Ферми проявляется на арках,

лежащих в направлении на точку (π, π) , но в направлениях на точки $(0, \pi)$ и $(\pi, 0)$ обнаруживается псевдощелевое состояние. В широком интервале x наблюдается "большая" поверхность Ферми (но не карманы на границах магнитной зоны Бриллюэна), при этом с увеличением уровня допирования происходит ее изменение от дырочной до электронной. Следует отметить также, что по ARPES-спектрам восстановлены дисперсионные кривые для квазичастичных состояний и определены матричные элементы переходов t и t' , которые хорошо согласуются с данными LDA-расчетов.

В результате ARPES-исследований ВТСП-купратов, как и других ККС, на дисперсионных кривых обнаружены характерные изломы (кинки — от англ. kink) при энергиях в несколько сотен миллиэлектронвольт от уровня Ферми. Появление кинков — весьма распространенное явление в системах с d- и f-элементами. Первоначально кинки были обнаружены при энергиях 40–70 мэВ, и за их появление ответственно взаимодействие электронов с коллективными модами в системе. Такими могут быть фононы, магноны и другие ветви бозевских возбуждений. В недавней работе [62] показано, что сильное электрон-электронное взаимодействие также порождает кинки в условиях, когда в системе формируется трехпиковая структура с хорошо разделенными хаббардовскими подзонами. Эти кинки лежат внутри квазичастичного спектрального пика и отделяют область ферми-жидкостного поведения системы от более глубоких по отношению к уровню Ферми областей, находящихся внутри центрального пика, где поведение квазичастичных состояний отличается от ферми-жидкостного. Положение этих высокоэнергетических кинков, таким образом, устанавливает пределы применимости ферми-жидкостного состояния для ККС, которые не могут быть определены в рамках теории ферми-жидкости. Существование таких кинков, теоретически предсказанных в модели Хаббарда, должно являться характерным свойством ККС. В работе [62] приведена детальная библиография по ARPES-исследованиям различных ККС, в которых обнаруживаются низкоэнергетические кинки, обусловленные взаимодействием электронов с бозонами, и высокоэнергетические кинки, возникающие за счет кулоновского взаимодействия между электронами.

Отметим, что кроме изложенных выше двух способов исследования псевдощелевого состояния — феноменологического и микроскопического, опирающихся на DMFT, существует еще один микроскопический подход, использующий идею Хаббарда о включении большой кулоновской энергии в гамильтониан нулевого приближения и о рассмотрении хоппинга (переноса электрона по решетке) как возмущения. Тогда в рамках самосогласованного борновского приближения (self-consistent Born approximation, SCBA) можно получить интегральное уравнение для собственно-энергетической части электрона $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$, которая описывает взаимодействие сильнокоррелированных (хаббардовских) электронов со спиновыми флуктуациями в системе [63].

В подходе SCBA, в отличие от DMFT, учитывается зависимость собственной энергии не только от частоты, но и от импульса, однако в SCBA используется неизвестная величина — динамическая спиновая восприимчивость, для которой следовало бы написать уравнение, связывающее ее с электронной ФГ, для того чтобы

определить обе величины самосогласованно. Это весьма трудная задача, поэтому таким успехом пользуется DMFT, в которой не возникает проблемы вычисления никаких других ФГ, кроме электронной, но за это преимущество приходится расплачиваться игнорированием пространственных корреляций в системе. Поэтому SCBA является полезным дополнением к DMFT.

При практической работе с SCBA для динамических восприимчивостей следует выбрать какую-либо аппроксимацию. В работе [63] численно решены уравнения SCBA при следующих значениях параметров, соответствующих по оценкам авторов этой работы параметрам реальных купратов: $U = 8t$ и $4t$, $t = 0,4$ эВ, $t = -0,3t'$, $\omega_s = 0,4t$ (ω_s — ширина спектра спиновых флуктуаций). Расчет проводился для двух значений уровня допирования $\delta = 0,05$ и $0,3$ и температур $T = 0,03t \approx 140$ К и $T = 0,3t$. Замечательно, что вычисленные характеристики квазичастичного спектра хорошо согласуются с результатами DMFT для купратов, обсуждаемых выше. Так, в недоопированном режиме имеют место псевдощелевое состояние в окрестности точек $(0, \pi)$ и $(\pi, 0)$ и квазичастичные состояния, примыкающие к диагональному направлению. В передоопированном режиме и при высоких температурах во всех направлениях зоны Бриллюэна наблюдаются квазичастичные пики и система близка к ферми-жидкости. Поверхность Ферми меняет топологию при изменении уровня допирования.

Отметим, что купраты описываются скорее pd -моделью, чем моделью Хаббарда, и важным параметром pd -модели является энергия переноса заряда $\Delta = \varepsilon_p - \varepsilon_d$ с кислорода на медь. Именно Δ играет роль эффективного кулоновского отталкивания U на узле меди. Считается, что в купратах Δ имеет порядок W , что соответствует условию $U \approx W$ сильной связи [63].

6.3. Особенности сверхпроводящего состояния

Рассмотрим теперь особенности сверхпроводящего состояния в купратах. Многочисленные эксперименты показывают, что в них реализуется обычное куперовское спаривание электронов (дырок) в синглетном состоянии, но со специфической пространственной симметрией волновой функции пары, так называемой d -симметрией (см., например, обзор [20]). Координатная и импульсная зависимость куперовской пары в этом случае определяются выражениями

$$\psi(x, y) \sim x^2 - y^2, \quad \psi(\mathbf{k}) \sim \cos k_x - \cos k_y. \quad (6.2)$$

Отметим, что d -симметрия спаривания в купратах не имеет никакого отношения к симметрии $3d$ -орбиталей Cu, описываемой волновой функцией электрона с симметрией $d_{x^2-y^2}$. В купратах d -симметрия спаривания определяется особой природой механизма спаривания, обусловленной сильными электронными корреляциями. Впервые идею о корреляционном механизме сверхпроводимости в купратах высказал Андерсон [64], обратив внимание на то, что ВТСП в купратах возникает вблизи МД-перехода (т.е. при малом уровне допирования) и поэтому обусловлена скорее сильным электрон-электронным взаимодействием, чем электрон-фононным механизмом, реализующимся в обычных сверхпроводниках.

Если принять модель Хаббарда с гамильтонианом (2.3) как рабочую электронную модель для купратов, то мы должны учитывать, что придется иметь дело с

промежуточным случаем $U \approx W$, наиболее трудным для теории. Однако можно попытаться подойти к нему со стороны слабых, $U \ll W$, и сильных, $U \gg W$, кулоновских взаимодействий, используя теорию возмущений по соответствующему малому параметру и интерполируя потом результаты на случай $U \sim W$. Для слабого взаимодействия $U \ll W$ можно применить стандартную теорию возмущений и вывести уравнения Элиашберга для сверхпроводника, в которых ядро определяется двумя вкладами в эффективное взаимодействие электронов: V_s — через флуктуацию спина и V_c — через флуктуацию заряда, причем

$$V_s(\mathbf{k}, \omega) \sim U^2 \chi_s(\mathbf{k}, \omega), \quad V_c(\mathbf{k}, \omega) \sim U^2 \chi_c(\mathbf{k}, \omega), \quad (6.3)$$

где $\chi_s(\mathbf{k}, \omega)$ и $\chi_c(\mathbf{k}, \omega)$ — динамические магнитная и диэлектрическая восприимчивости соответственно. Численное исследование уравнений Элиашберга показывает, что они имеют решения при d-симметрии сверхпроводящей щели и температуре сверхпроводящего перехода $T_c \sim 10$ К.

В случае другого предела, $U \gg W$, целесообразно перейти от исходного гамильтониана (2.3) к эффективному гамильтониану, используя малый параметр W/U . Тогда мы приходим к tJ -модели, задаваемой гамильтонианом

$$H = t \sum_{ij\sigma} \tilde{c}_{i\sigma}^+ \tilde{c}_{j\sigma} + J \sum_{ij} \left(\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - \frac{n_i n_j}{4} \right), \quad (6.4)$$

здесь $\mathbf{S}_i$ — оператор спина на узле i , $\tilde{c}_{i\sigma}^+$ — оператор рождения электрона со спином σ на узле i , при условии, что на нем нет электрона, n_i — число электронов на узле i , $J = 4t^2/U$ — эффективный обменный интеграл на соседних узлах. Таким образом, в пределе $U \gg W$ модель Хаббарда сводится к модели (6.4), описывающей движение коррелированных электронов на решетке, которые взаимодействуют друг с другом посредством обменных сил антиферромагнитного характера.

Для исследования tJ -модели в работе [65] разработана расширенная схема DMFT, так называемая EDMFT (extended DMFT). Необходимость расширения связана с тем, что в отличие от модели Хаббарда, в которой кулоновское взаимодействие является локальным, tJ -модель включает в себя обменное взаимодействие между ближайшими соседями. Это обстоятельство приводит к тому, что задача о движении сильно взаимодействующего электрона на решетке сводится к однопримесной задаче Андерсона, в которую кроме взаимодействия локализованного электрона с "морем" невзаимодействующих между собой фермионов (как в стандартной DMFT для модели Хаббарда), необходимо также включить дополнительно взаимодействие локализованного спина с "морем" спиновых флуктуаций. Иначе говоря, приходится вводить вспомогательную однопримесную модель Андерсона, в которой локализованный электрон взаимодействует с фермионными и бозонными степенями свободы, которые и имитируют динамическое среднее поле, действующее на данный d-электрон со стороны сильно взаимодействующих с ним других d-электронов.

Это означает, что необходимо одновременно вычислять ФГ электронов $G(\mathbf{k}, \omega)$ и спиновую ФГ $\chi(\mathbf{k}, \omega)$, т.е. динамическую спиновую восприимчивость, и рассматривать их на общей основе. В соответствии с основной

идеей DMFT в собственно-энергетической части ФГ электронов $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ и спинов $M(\mathbf{k}, \omega)$ следует игнорировать их зависимость от импульса, т.е. исходить из представлений:

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \Sigma(\omega)}, \quad \chi(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{J_{\mathbf{q}} + M(\omega)}, \quad (6.5)$$

здесь $J_{\mathbf{q}}$ — фурье-компонента обменного взаимодействия; напомним, что $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ — фурье-компонента матричного элемента хоппинга. В работе [65] разработана изощренная схема EDMFT, которая позволяет вычислять одновременно $\Sigma(\omega)$ и $M(\omega)$.

Приведем некоторые результаты вычислений [65]. На рисунке 13 представлена спектральная плотность электронных состояний $A(\omega)$ и эволюция $A(\omega)$ с изменением уровня допирования δ . При всех значениях δ наблюдаются широкая некогерентная область, соответствующая нижней хаббардовской подзоне, и квазичастичный пик на ее верхнем краю, куда попадает уровень Ферми. С возрастанием δ интегральная интенсивность квазичастичного пика увеличивается за счет убывания некогерентных состояний и система приближается к фермижидкостному режиму. При уменьшении δ проявляются следы псевдощелевого состояния. Ширина псевдощели определяет температуру T^* , которая представлена на вставке рис. 13 как функция от δ . В работе [65] показано также, что псевдощель в спиновой плотности состояний появляется на линии $(0, 0) - (\pi, \pi)$ по мере отхода от точки (π, π) . Подобное поведение динамической магнитной восприимчивости по данным нейтронной спектроскопии обнаруживается в купратах. Исследование динамической спиновой восприимчивости [65] в рамках tJ -модели дополняет DMFT-результаты исследования электронных состояний модели Хаббарда и проясняет низкоэнергетическую физику купратов. Новейшее исследование tJ -модели в рамках другой разновидности EDMFT проведено в работе [66], где изучается оптическая проводимость в зависимости от температуры и уровня допирования.

В рамках tJ -модели велись интенсивные исследования возможности возникновения сверхпроводящего состояния [19, 20]. Решение уравнений Элиашберга, выведенных для гамильтониана (6.4), показало возможность электронного спаривания с d-симметрией при T_c

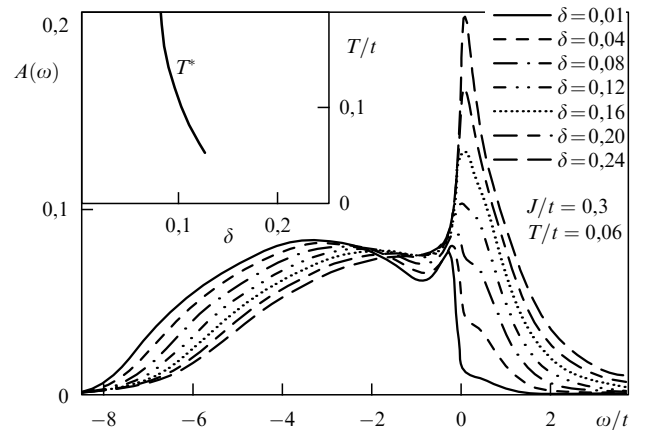


Рис. 13. Локальная спектральная плотность электронов $A(\omega)$ в tJ -модели, рассчитанная по методу расширенной DMFT [65]. На вставке — зависимость температуры T^* от уровня допирования.

порядка нескольких десятков градусов. Таким образом, модель Хаббарда в двух предельных случаях $U \ll W$ и $U \gg W$ показала возможность появления сверхпроводимости d-типа в результате действия спин-флуктуационного механизма, обусловленного кулоновским отталкиванием на узле. Замечательно также, что T_c зависит от уровня допирования примерно так же, как в эксперименте. Проблемой является, однако, тот факт, что значения T_c в несколько десятков градусов возможны лишь при $U \sim W$, т.е. в промежуточном случае, который находится за пределами слабой и сильной связи. Это означает, что правильное всего исходить из гамильтониана полной модели Хаббарда, не предполагая наличия никакого параметра малости.

6.4. Конкуренция сверхпроводящего и антиферромагнитного состояния

Микроскопическая теория ВТСП еще не завершена, и центральным моментом на пути ее создания является вопрос о конкуренции антиферромагнитного (AF) и сверхпроводящего (dSC) с d-симметрией параметров порядка в модели Хаббарда с сильной электронной корреляцией. Ранние подходы к этой проблеме излагаются в обзоре [67]. В работе [68] методом функциональной ренормгруппы показано, что для модели Хаббарда в условиях слабой связи ведущими неустойчивостями являются неустойчивости по отношению к образованию AF- и dSC-параметров порядка. В работах [69–71], посвященных исследованию конкуренции этих параметров в условиях сильной связи, используется DMFT-схема с одним усложнением: вместо одноатомного примесного центра, в который включено сильное кулоновское взаимодействие, берется минимальный кластер из четырех соседних атомов квадратной решетки. Расширение примесного кластера является необходимым условием построения DMFT, если рассматривается сверхпроводящее состояние с d-симметрией, поскольку соответствующий параметр порядка должен учитывать спаривание электронов на соседних узлах вследствие пространственной протяженности волновой функции с d-симметрией. Это означает, что в первоначальный (однопримесный) вариант DMFT, игнорирующий пространственные флуктуации, вводятся таковые, правда, ограниченные размерами выбранного кластера.

Лихтенштейн и Катцнельсон [69] вывели уравнения DMFT, включающие в себя либо AF-параметр порядка, либо dSC-параметр порядка. Решение уравнений при несильном кулоновском отталкивании, $U/W = 0,6$, показало, что в модели Хаббарда может реализоваться тот или иной параметр порядка, причем были вычислены зависимости параметров порядка от уровня допирования (отклонения от $n = 1$). Антиферромагнитный параметр порядка имеет максимальное значение при $x = 0$ и обращается в нуль при $x \approx 0,05$. Сверхпроводящий с d-симметрией параметр порядка становится отличным от нуля сразу при $x > 0$ (т.е. с началом допирования) и достигает максимума при $x \approx 0,15$. Такое поведение, а также максимальные величины T_N и T_c близки к наблюдаемым в купратах, например в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, однако полученный результат не может рассматриваться как решение вопроса о конкуренции двух параметров порядка, поскольку не исследован случай сосуществования обоих параметров порядка в одном объеме. Эта проблема получила дальнейшее развитие на основе

метода, предложенного в [69], в недавней работе Капоне и Котляра [71], которые показали, что с изменением U характер AF- и dSC-фаз радикально изменяется. В пределе сильных корреляций ($U \geq W$) фазы AF и dSC не смешиваются (нет решений уравнений DMFT с обоими, отличными от нуля параметрами порядка) и при изменении уровня допирования между этими фазами происходит переход первого рода. Отсюда возникает возможность распространить метастабильную SC-фазу на область малых x . В области слабых корреляций ($U \lesssim W$) возникает фаза с сосуществованием обоих параметров порядка, относительный вес которых изменяется с изменением уровня допирования, и при малых U в смешанном состоянии превалирует AF-компонент. Недавно аналогичные результаты получены с помощью метода функциональной ренормгруппы [72].

Исследование химического потенциала μ в зависимости от x при сильных корреляциях показало, что в области фазового перехода первого рода между AF- и dSC-фазами имеет место фазовое расслоение, что согласуется с данными, полученными другими методами. Представленные результаты работы [71] во многом согласуются с результатами [70], полученными специальным вариационным методом.

В фундаментальном обзоре [73] детально обсуждаются различные теоретические подходы к исследованию низкоэнергетической физики купратов. Авторы обзора [73] приходят к заключению, что двумерная однозонная модель Хаббарда при умеренных значениях кулоновского отталкивания U способна объяснить базовую совокупность свойств этих соединений: специфические особенности фазовой диаграммы на плоскости (T, n) , зависимость температуры Нееля T_N и температуры T_c сверхпроводящего перехода с d-симметрией параметра порядка от уровня допирования, а также поведение спектральной плотности $A(\mathbf{k}, \omega)$ квазичастичного состояния, вид поверхности Ферми и структуру псевдоцелевого состояния. Вся низкоэнергетическая физика ВТСП-соединений обусловлена близостью системы к мотт-хаббардовскому переходу в диэлектрическое состояние, при этом электронные свойства системы как в нормальной, так и в сверхпроводящей фазе обусловлены взаимодействием квазичастиц со спиновыми флуктуациями, хорошо развитыми в окрестности антиферромагнитной фазы. Непертурбативные расчеты с выбранными значениями параметров: $U = 8t$, $t = 0,35$ эВ, $t' = -0,3t$, $t'' = 0,2t$, приводят к результатам, хорошо согласующимся с экспериментальными данными. Замечательно, что перечисленные свойства сохраняются в модели при допировании системы, соответствующей зоне, наполовину заполненной как дырками, так и электронами. Эти успехи теории стали возможными благодаря созданию непертурбативных методов, важнейшим из которых является DMFT. Дальнейшее развитие этого метода приводит к новым неожиданным результатам, раскрывающим тонкие особенности физики СКС. Одним из примеров является обнаружение тонкой структуры спектральной плотности в модели Хаббарда при $n = 1$ в окрестности перехода металл–диэлектрик [73].

Начиная с умеренных значений $U \approx 6t$ в плотности состояний для парамагнитной фазы на границах мотт-хаббардовской щели появляются два острых пика, далеко отстоящих от хаббардовских подзон, центриро-

ванных на энергиях $\mp U/2$. Эти пики лежат довольно близко к тем пикам, которые проявились бы в случае антиферромагнитного дальнего порядка, поэтому возникновение пиков в парамагнитной фазе следует интерпретировать как эффект, обусловленный ближним магнитным порядком. В использованном варианте DMFT ближний порядок эффективно учитывается выбором приемлемого кластера конечного размера, состоящего из нескольких атомов, погруженных в среду невзаимодействующих между собой фермионов, имитирующих динамическое среднее поле, действующее на кластер. Обнаруженная тонкая структура спектра вблизи уровня Ферми приводит к образованию псевдощели в слабодекопированной системе в окрестности точек $(0, \pi)$ и $(\pi, 0)$. Стандартная DMFT с одноатомным примесным центром не может воспроизвести псевдощелевое состояние. В работе [73] псевдощелевое состояние получено в рамках микроскопической модели без феноменологического введения корреляционной длины спиновых флуктуаций, которое использовалось в работах [48, 51, 53].

Несмотря на успехи теории, вопрос о механизме ВТСП в купратах остается все же не до конца решенным, поскольку, например, не ясно, какую роль играет в них фононный механизм спаривания [74, 75]. Этот механизм необходимо исследовать в условиях сильного электрон-электронного взаимодействия. Для обычных сверхпроводников с хорошо изученным фононным механизмом кулоновское отталкивание стремится ослабить сверхпроводимость: T_c понижается по мере возрастания кулоновского псевдопотенциала. В металлической фазе СКС вблизи фазового перехода металл – диэлектрик, как мы видели из данных DMFT, кулоновское отталкивание приводит к сильной перенормировке исходной электронной зоны; вблизи уровня Ферми возникает квазичастичная зона шириной ZW , где $Z \ll 1$. Малая ширина зоны приводит к увеличению квазичастичной плотности состояний на поверхности Ферми $\rho = \rho_0/Z$, которое, казалось бы, должно в свою очередь привести к возрастанию параметра притяжения ρV (V — потенциал электронного спаривания). В ферми-жидкости этот потенциал перенормируется в результате уменьшения интенсивности квазичастичного пика пропорционально фактору Z^2 , поэтому параметр спаривания ρV становится равным $Z\rho_0 V$, т.е. значительно уменьшается. Однако в случае сильной кулоновской корреляции характер ее влияния на спаривание через электрон-фононную связь, как показал расчет в рамках DMFT [76], кардинально меняется. Этот вопрос требует дальнейшего исследования.

Хотя полной количественной теории ВТСП-купратов пока не построено, попытки объяснения этого уникального явления, начавшиеся еще двадцать лет назад, сильно продвинули в целом теорию СКС и позволили понять электронную физику различных материалов, содержащих d- и f-электроны, в чем мы можем убедиться, рассмотрев другие классы СКС.

7. Манганиты

7.1. Кристаллическая и электронная структура

Вслед за интенсивными исследованиями ВТСП материалов из группы металлооксидных соединений меди возник настоящий бум вокруг манганитов — другого класса

оксидов переходных элементов. Наибольший интерес представляют соединения типа $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, где A — двухвалентный элемент (Ca, Ba, Sr, ...). Концентрация x элемента A может варьироваться в широких пределах: $0 \leq x \leq 1$, при этом физические свойства манганитов резко изменяются; система проходит через цепочку фазовых переходов с разнообразными типами упорядочения: магнитного, структурного, электронного.

Большой интерес к манганитам возник благодаря обнаруженному в них так называемому колоссальному магнетосопротивлению (КМС). Эффект КМС наблюдается в интервале концентраций, где существует металлическая ферромагнитная фаза, и состоит в том, что сопротивление ρ уменьшается при приложении магнитного поля. Отношения $\Delta\rho/\rho$ в полях величиной 1 Тл может составлять порядка десяти процентов. Максимальной величины эффект достигает в окрестности температуры Кюри T_C (рис. 14). Это явление сопровождается различными аномалиями физических свойств, которые детально рассмотрены в обзорах [77–79].

В частности, одно из замечательных свойств манганитов состоит в появлении в них металлической ферромагнитной фазы в некоторой окрестности концентрации $x \approx 0,3$ (рис. 15). При меньших концентрациях возникает диэлектрическая фаза, обозначенная на рисунке как FI (ферромагнитный диэлектрик), или скошенная антиферромагнитная фаза (CI). При больших концентрациях может появиться антиферромагнитная диэлектрическая AFI-фаза. Таким образом, металлическая фаза является ферромагнитной, и объяснение связи магнитного и электрического состояний является одной из главных задач теории. Как видно из рис. 15, при повышении температуры ферромагнитная металлическая фаза становится диэлектрической в некоторой области существования ферромагнетизма, во всяком случае ее проводимость резко уменьшается в окрестности T_C .

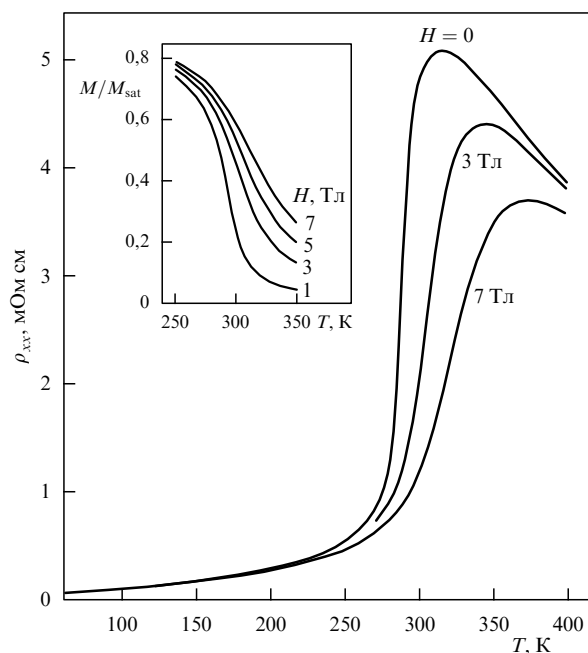


Рис. 14. Температурная зависимость сопротивления монокристалла $\text{La}_{2/3}(\text{Pb}, \text{Ca})_{1/3}\text{MnO}_3$ в различных полях H . На вставке — намагниченность в переходном температурном интервале [80].

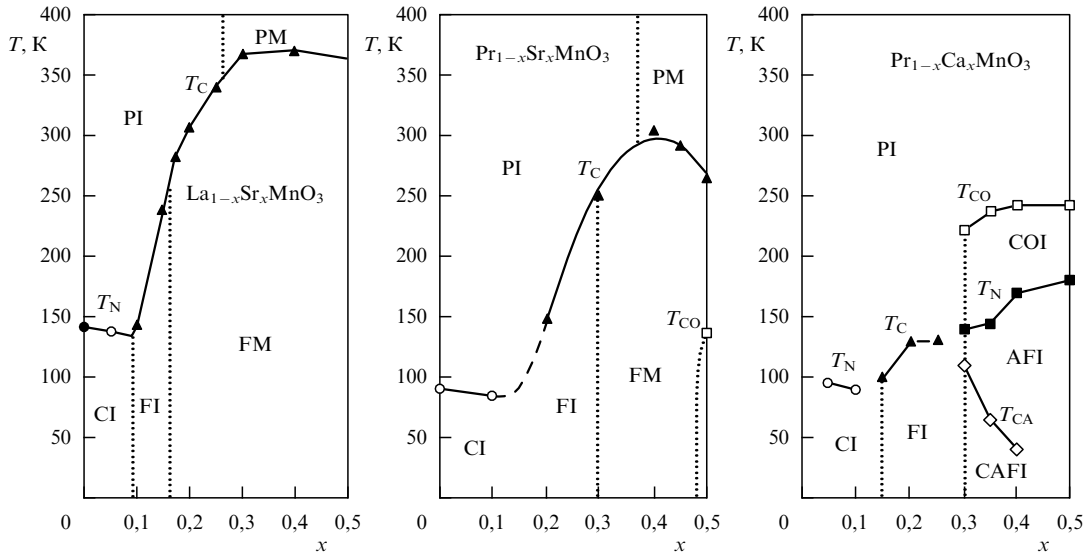


Рис. 15. Фазовые диаграммы материалов с колоссальным магнитоэлектрическим эффектом: CI — скошенное спиновое состояние, COI — диэлектрик с зарядовым упорядочением, PI и FI — парамагнитный и ферромагнитный диэлектрики, FM и PM — ферромагнитный и парамагнитный металлы соответственно, AFI — антиферромагнитный диэлектрик, CAFI — скошенное спиновое диэлектрическое состояние; T_C , T_N , T_{CO} — температуры ферромагнитного, антиферромагнитного и зарядового упорядочения, T_{CA} — температура перехода в скошенное спиновое состояние. (Из обзора [78].)

Для объяснения физических свойств манганитов следует рассмотреть их электронное строение. Оксиды типа $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ могут рассматриваться как соединения со смешанной валентностью, представляющие собой твердые растворы из ряда между LaMnO_3 и CaMnO_3 с валентными состояниями ионов $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-}$ и $\text{Ca}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3^{2-}$. Промежуточное соединение имеет валентную структуру $(\text{La}_{1-x}^{3+}\text{Ca}_x^{2+})(\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+})\text{O}_3$. Таким образом, при допировании двухвалентным элементом с концентрацией x в исходном соединении LaMnO_3 возникают дырки в 3d-полосе с той же концентрацией (при $x < 0,5$). Тогда как при $x > 0,5$ соединение можно рассматривать как допированное электронами исходное соединение CaMnO_3 с концентрацией электронов $1 - x$. Так что в манганитах со смешанной валентностью носителями заряда являются дырки или электроны в 3d-полосе [81].

Ионы Mn, окруженные октаэдрами из атомов, имеют t_{2g} -уровень, лежащий ниже e_g -уровня, поэтому ион Mn^{4+} находится в конфигурации t_{2g}^3 , а ион Mn^{3+} — в конфигурации $t_{2g}^3e_g^1$. В силу большой внутриатомной хундовской связи три электрона на уровне t_{2g} формируют локализованный спин $S = 3/2$; e_g -электрон на ионе Mn^{3+} в силу того же правила Хунда выстраивает свой спин параллельно локализованному спину иона, на котором он в данный момент находится, но e_g -электроны коллективизированы, поэтому при движении e_g -электрона по решетке энергетически выгодно, чтобы все локализованные спины были параллельны друг другу, т.е. чтобы возникло ферромагнитное упорядочение. Эта идея, выдвинутая много лет назад Зинером [82], состоит в том, что кинетический механизм магнитного упорядочения обусловлен не обменным взаимодействием, а движением электронов. Ферромагнитное упорядочение минимизирует кинетическую энергию.

Высказанные соображения приводят нас к sd-модели, которая задается гамильтонианом (4.2). Применительно к манганитам гамильтониан следует интерпретировать

так: операторы $c_{i\sigma}$ и $c_{i\sigma}^\dagger$ соответствуют коллективизированным e_g -электронам, причем матричный элемент t_{ij} описывает перескоки по решетке, занятой ионами Mn, имеющими локализованный спин $S = 3/2$. Внутриатомный обменный интеграл $J \gg W$ должен быть положительным, для того чтобы обеспечить параллельность электронного и ионного спинов. sd-обменная модель, в которой выполняется условие $J \gg W$, получила название модели двойного обмена (double exchange), или DE-модели (название не очень удачное, но широко распространенное).

Физика манганитов развивается на основе DE-модели. Поскольку имеется малый параметр W/J , можно от гамильтониана (4.2) перейти к эффективному гамильтониану, который в пределе $J \rightarrow \infty$ описывает движение бесспиновых фермионов на решетке [83, 84]:

$$H = \sum_{ij} t_{ij}(\theta_{ij}) \tilde{c}_i^\dagger \tilde{c}_j, \quad (7.1)$$

с эффективным матричным элементом перескока, зависящим от угла между спинами, находящимися на узлах i и j . Для ближайших соседей

$$t(\theta) = t \cos \frac{\theta}{2}. \quad (7.2)$$

Результат (7.1), (7.2) получен в пределе классического спина S , хотя для манганитов $S = 3/2$. Для ферромагнитного случая $\theta = 0$ и выражение (7.1) обеспечивает минимум энергии. Отсюда следует, что в парамагнитном состоянии электронная зона должна сужаться, поскольку среднее значение $\cos \theta/2 < 1$.

7.2. Расчет электронного спектра в теории динамического среднего поля

DE-модель стала основной рабочей моделью для описания свойств манганитов. Для получения возможности количественного сравнения результатов теории и экспе-

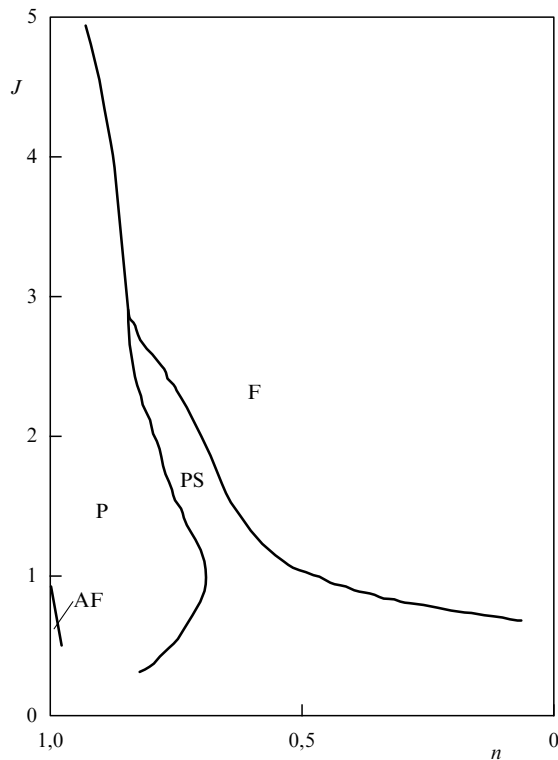


Рис. 16. Низкотемпературная фазовая диаграмма манганитов на плоскости (J, n) , рассчитанная по методу DMFT для классического спина $S = \infty$ [88]. PS — область фазового расслоения.

римента необходимо было разработать методы работы с гамильтонианом (4.2) в условиях не только предельно сильной, но и промежуточной sd -обменной связи, $J \sim W$. Фурукава развил метод DMFT для sd -модели с гамильтонианом (4.2), но только для классического спина. Подробности метода изложены в серии работ [85–88]. Для классического спина ($S = \infty$) решение вспомогательной задачи об одноузельном центре сильно упрощается, поэтому уже в первых работах [85, 86] были вычислены транспортные и магнитные характеристики манганитов. Оказалось, что сопротивление фактически зависит от температуры через намагниченность. Результаты численных расчетов при температурах, близких к точке Кюри, соответствовали квадратичной зависимости $\rho(M)/\rho(0) = 1 - CM^2$, где коэффициент $C > 4$ при $J \gg W$, тогда как в пределе слабой связи, $J \ll W$, коэффициент $C = 1$. Результаты расчетов оптической проводимости [86] показали хорошее согласие с экспериментальными данными.

В работе [88] фазовая диаграмма на плоскости (J, n) рассчитана при $S = \infty$ по методу Фурукавы (рис. 16). Большая область занята ферромагнитной фазой F; при $n = 1$ в небольшой области, примыкающей к прямой $n = 1$, имеется антиферромагнитная фаза (AF), а за ней при возрастании n следует парамагнитная фаза (P). Между P- и F-фазами лежит область PS-фазы с фазовым расслоением, расширяющаяся при уменьшении J . Существование этой фазы устанавливается по наличию скачка зависимости электронной концентрации n от химического потенциала μ . Представленная фазовая диаграмма рассчитана в предположении, что в системе может реализоваться AF-структура только с двумя

подрешетками. На самом деле при отклонении n от единицы реализуются также фазы с несоизмеримыми магнитными структурами.

В работе [88] вычислены также фазовые диаграммы для квантового случая, правда, при значении локализованного спина $S = 1/2$ (в манганитах $S = 3/2$), для которого вычисления проще. Квантовые поправки, которые оказались существенными, проявляются прежде всего в том, что область ферромагнитной фазы сокращается вследствие увеличения областей парамагнитной и антиферромагнитной фаз. Неоднородная фаза PS остается в пределах границ, установленных в расчете при $S = \infty$. При значении $S = 3/2$ роль квантовых поправок уменьшается, поэтому фазовую диаграмму для классического спина можно рассматривать как ориентир для фазовых диаграмм манганитов.

Существование PS-фазы в модели с классическими спинами было показано также в работе [89] на основе исследования неустойчивости DMFT-решений относительно локальных флуктуаций с большой амплитудой.

DE-модель, дополненная кулоновскими взаимодействиями на одном узле и на ближайших соседях, была рассмотрена в рамках DMFT [90] в приближении изинговского локализованного спина, когда учитывается лишь его S^z -компонента. Расчет транспортных и термодинамических свойств показал важность электронных корреляций для манганитов, в особенности в интервале концентраций $0 \leq x \leq 0,5$, где DE-модель с квантовым спином дает неадекватное поведение температуры Кюри с уменьшением x .

Упрощенная DE-модель, в которой локализованный спин заменяется изинговским спином, использовалась в работах [21, 90–92] для исследования термодинамических и транспортных свойств манганитов с помощью техники DMFT. В эту модель можно легко включить дополнительные взаимодействия, например диагональный беспорядок [90–92]. Отметим также работы [93–95] по теоретическому исследованию моделей манганитов.

Одним из замечательных свойств манганитов, открытых в последнее время, является зарядовое упорядочение ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , возникающее в допированных системах в области существования ферромагнитной фазы [96, 97]. DE-модель не может объяснить этого явления, поэтому в гамильтониан модели необходимо включить дополнительные члены, учитывающие хаотичность распределения ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} по узлам решетки, обусловленную хаотическим распределением двухвалентных ионов допирующего элемента. Это приводит к хаотическому распределению кулоновского потенциала, который действует на коллективизированные e_g -электроны со стороны ионов Mn. Для описания ферромагнитного и зарядового упорядочения необходимо использовать, по крайней мере, следующую модель [91]:

$$H = t \sum_{ij\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - J \sum_i S_i^z S_i^z + E_w \sum_i w_i + V \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} w_i. \quad (7.3)$$

Здесь первые два члена соответствуют упрощенной DE-модели, в которой обменное взаимодействие локализованного спина со спином e_g -электрона аппроксимируется изинговским членом с электронным спином

$s_i^z = 1/2(n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow})$. Третий член описывает локальное изменение энергии при допировании; w_i — классическая переменная, принимающая два значения: $w_i = 1$, если на узле i произведено замещение, и $w_i = 0$ для других узлов, занятых ионами Mn. Последний член учитывает отличие кулоновского потенциала на узле, занятом допированным атомом, от кулоновского потенциала в случае, если бы на этом узле находился атом Mn.

Первые два члена гамильтониана могут реализовать, как мы знаем, ферромагнитное упорядочение в системе, а два последних члена, зависящих от хаотического распределения допанта по узлам, — зарядовое упорядочение, минимизирующее кулоновскую энергию. Полный гамильтониан (7.3) реализует обе тенденции — как магнитного, так и зарядового упорядочения. Этот гамильтониан весьма сложен, но он позволяет произвести аналитически часть вычислений, которые приводят к точному решению известной модели Фаликова – Кимбалла. Благодаря этому факту, в основе которого лежит переход от полной DE-модели к упрощенной, возможно эффективное применение к модели (7.3) метода DMFT. Результатом исследования [91] является вычисление температур зарядового (T_{CO}) и ферромагнитного (T_C) упорядочения в зависимости от электронной концентрации n . Обе кривые, $T_{CO}(n)$ и $T_C(n)$, подобны друг другу и имеют максимум при $n = 0,5$, но первая кривая лежит ниже второй. Это означает, что при понижении температуры сначала возникает ферромагнитное упорядочение, а потом еще и зарядовое.

7.3. Зарядовое и орбитальное упорядочение

Следует, однако, иметь в виду, что имеются предложения других механизмов зарядового упорядочения за счет взаимодействия e_g -электронов с ян-теллеровскими искажениями октаэдрического окружения хаотически распределенных ионов. Среди зарядовых упорядочений различного типа упомянем полосовые (stripes) структуры, первоначально обнаруженные в ВТСП-соединениях (см. обзор [98]), однако в манганитах указанные структуры существуют в диэлектрической фазе. Полосовые структуры представляют собой чередующиеся цепочки из ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , состоящие из одинаковых ионов в последовательности $Mn^{3+} - Mn^{4+} - Mn^{3+}$. По-видимому, за их формирование ответственны упругие взаимодействия, вызванные ян-теллеровскими искажениями окружений ионов Mn^{3+} . Между такими уже сформированными полосами из трех цепочек, очевидно, существуют силы отталкивания, не позволяющие им слипаться друг с другом.

В манганитах, помимо спинового и зарядового упорядочения, наблюдается орбитальное упорядочение, причем все три вида упорядочения, как правило, тесно связаны между собой. В качестве примера приведем рис. 17, на котором показаны эти упорядочения, наблюдаемые во многих манганитах при $x \approx 0,5$. На рисунке показано упорядочение e_g -орбиталей типа $d_{3z^2-r^2}$.

До сих пор, описывая фундаментальные черты физики манганитов, мы игнорировали орбитальное вырождение в них ионов Mn. Между тем важность орбитального вырождения ионов в магнитных диэлектрических соединениях переходных элементов уже давно осознана. Так, Андерсон [99] впервые показал, что кинетический обмен между магнитными ионами зависит от симметрии трехвалентных вырожденных орбита-

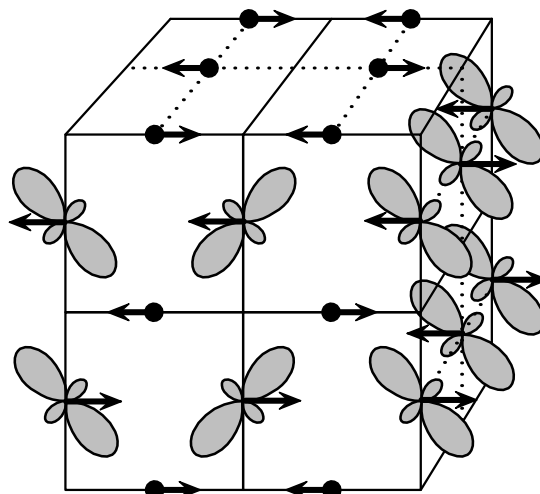


Рис. 17. Спиновое, зарядовое и орбитальное упорядочение, наблюдающееся в большинстве манганитов при $x = 1/2$ [81].

лей и геометрии кристаллической решетки. Полная теория кинетического обмена в диэлектрических кристаллах с ян-теллеровскими ионами построена Кугелем и Хомским [100], которые исходили из модели Хаббарда, дополненной учетом внутриатомных обменных взаимодействий. Оказалось, что в таких кристаллах спиновые и орбитальные степени свободы тесно взаимодействуют друг с другом даже в отсутствие спин-орбитального взаимодействия в ионах и это проявляется прежде всего именно в орбитальном упорядочении. Оба вида упорядочения существенно влияют друг на друга, и теория позволяет предсказать тип одного упорядочения, если известен тип другого.

Поскольку диэлектрики такого типа являются исходными веществами для металлических (допированных) манганитов, эти идеи были распространены на модель двойного обмена, описывающую в общем случае металлические системы [101]. Учет орбитального вырождения позволяет объяснить, например, асимметрию фазовой диаграммы для системы $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, которая выглядит различно для интервалов $x \leq 0,5$ и $x > 0,5$, хотя с точки зрения электронно-дырочной симметрии гамильтониана невырожденной DE-модели, казалось бы, должна быть симметричной.

Отметим в заключение, что несмотря на то, что DE-модель правильно качественно описывает многие свойства манганитов, количественного совпадения с результатами экспериментов она не обеспечивает. Поэтому авторы работы [102] пришли к выводу о том, что DE-модель должна быть дополнена включением решеточных степеней свободы, для того чтобы она могла представлять собой базовую модель для этого класса соединений. Различные аспекты роли решетки в формировании электрических и магнитных свойств манганитов можно найти в обзорах [21, 103].

Следует провести сравнение двух оксидных классов СКС — купратов и манганитов. Между этими двумя классами много общего. Соединения обоих классов имеют структуру перовскитов, исходными соединениями для них являются антиферромагнитные диэлектрики. Электронная физика в них определяется ионами Mn или Cu, окруженными кислородными лигандами.

Замещение трехвалентного элемента двухвалентным приводит к появлению дырок в системе ионов Mn в манганитах или ионов Cu в купратах. Эти дырки являются носителями заряда в обоих случаях. На этом, однако, сходство двух оксидных классов заканчивается, поскольку взаимодействия в этих системах различны: сильный sd-обмен в первом случае и сильное кулоновское взаимодействие на узле во втором. Вследствие этого различия возникают и различные явления: КМС в манганитах и ВТСП в купратах, никак не связанные друг с другом.

Хотя главные взаимодействия в манганитах и купратах различны, тем не менее в них часто возникают общие физические явления, например фазовое расслоение и появление особых форм зарядового упорядочения в виде полосовой структуры. По-видимому, это представляет собой общее проявление сильных электронных корреляций в обеих системах.

7.4. Ферромагнитные полуметаллы

Следует обсудить еще один вопрос, касающийся физики манганитов, — это структура электронного спектра металлических ферромагнитных фаз в зависимости от электронного спина σ . Для случая классического локализованного спина и предельно большого sd-обменного параметра $J \gg W$ можно получить аналитическое выражение для электронной ФГ [86]:

$$G_{\sigma}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{P_{\sigma}^{+}}{\omega + J + \mu - P_{\sigma}^{+} \varepsilon_{\mathbf{k}} + i P_{\sigma}^{-} W} + \frac{P_{\sigma}^{-}}{\omega - J + \mu - P_{\sigma}^{-} \varepsilon_{\mathbf{k}} + i P_{\sigma}^{+} W}, \quad (7.4)$$

где $P_{\sigma}^{\pm} = (1 \pm M\sigma)/2$, M — спонтанный магнитный момент в системе локализованных спинов. Выражение (7.4) описывает две зоны одночастичных состояний с данным спином σ , центрированные при энергиях $\omega + \mu = \mp J$, и с затуханием $P_{\sigma}^{\mp} W$. Относительные веса $P_{\sigma}^{\pm}$ этих зон зависят от ориентации электронного спина по отношению к спонтанному моменту. В основном состоянии ($M = 1$) для спина $\sigma = \uparrow$ $P_{\uparrow}^{+} = 1$ и $P_{\uparrow}^{-} = 0$, поэтому спиновые состояния заполняют нижнюю зону, а верхняя зона свободна. При другой ориентации спина, $\sigma = \downarrow$, нижняя зона пуста. Это означает, что в основном состоянии все электроны поляризованы в направлении спонтанного магнитного момента, а электроны с противоположным спином отсутствуют. Такое вещество принято называть ферромагнитным полуметаллом. С возрастанием температуры появляются состояния с противоположным спином в каждой из зон и система перестает быть насыщенным ферромагнетиком.

Полуметаллические ферромагнетики могут возникать не только в системах, описываемых sd-моделью, но также в системах с сильными кулоновскими корреляциями, описываемыми, например, моделью Хаббарда [104]. Примером таких систем являются CrO_2 , гейслеровские сплавы Co_2MnZ , RMnSb , в которых полуметаллическое состояние экспериментально устанавливается с помощью фотоэмиссионной спектроскопии или туннельной микроскопии с поляризованными электронами. Ферромагнитные полуметаллы перспективны для спинтроники, имеющей дело с электронным транспортом, зависящим от спина.

8. Соединения на основе f-элементов

8.1. Тяжелые фермионы

Среди обширных классов систем, содержащих 4f- и 5f-элементы, особый интерес представляют системы с тяжелыми фермионами (ТФ), обладающие уникальными физическими свойствами (см. обзоры [105–109]). Низкотемпературная электронная теплоемкость и магнитная восприимчивость во многих из них в несколько сотен раз превышают соответствующие значения для обычных металлов, а так как в простейших моделях металлов со слабо взаимодействующими электронами обе величины пропорциональны эффективной массе носителей, эти аномальные вещества были названы системами с ТФ. Одними из первых систем такого типа явились сплавы, содержащие U и Ce, подобные CeAl_3 , CeCu_6 , UPt_3 и UPt_3 . Затем класс материалов с ТФ стремительно расширился, в них были обнаружены другие уникальные свойства, привлекая внимание многих исследователей, как экспериментаторов, так и теоретиков.

Так, оказалось, что при высоких температурах эти вещества ведут себя как системы со слабо взаимодействующими локализованными магнитными моментами f-электронных оболочек и электронами проводимости с обычными массами. При низких температурах магнитные моменты f-электронов начинают сильно взаимодействовать с электронами проводимости и между собой. Именно тогда и возникает феномен тяжелых фермионов. К этому замечательному явлению нередко добавляется и другое: при низких температурах возможен переход из металлического состояния в диэлектрическое. Такие вещества получили название "кондовский диэлектрик" по причине, которая будет ясна из дальнейшего. Типичными представителями соединений этого класса являются $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$, CeNiSn , SmB_6 , TmSe , YbBi_2 , UNiSn .

Важнейший вопрос, относящийся ко всему обширному классу соединений с ТФ: являются ли они обычными ферми-жидкостями со свойствами, предсказываемыми теорией Ландау? Для некоторых ТФ-систем, таких как UPt_3 , совокупность экспериментальных измерений теплоемкости, электросопротивления, данных эффекта де Гааза–ван Альфена указывает на то, что они могут быть описаны теорией Ландау с ренормированными ферми-жидкостными параметрами. Ферми-жидкостная картина предполагает существование хорошо определенной ферми-поверхности и ступенчатой функции распределения электронов $f(\varepsilon_{\mathbf{k}})$ по импульсам, а также затухания квазичастиц, описываемого соотношением $\gamma(\omega) \sim \omega^2 + T^2$, при малых энергиях ω (отсчитываемых от уровня Ферми) и низких температурах, много меньших энергии Ферми ε_F .

Однако такая картина квазичастичных возбуждений нарушается во многих ТФ-системах, открытых позднее (см. обзор [108] и ссылки в нем), таких как $\text{UCu}_{5-x}\text{Pd}_x$ ($x = 1$ и 1.5), $\text{CeCu}_{5.9}\text{Au}_{0.1}$, $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$ ($x < 0.07$), $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{Pd}_2\text{Al}_3$ ($x > 0.4$). В этих системах наблюдаются зависимости величин $C_v(T)$, $\chi(T)$, $\rho(T)$ от температуры, отличающиеся от предсказанных ферми-жидкостной теорией. Типично неферми-жидкостное поведение в ТФ проявляется в расходимости линейного коэффициента в теплоемкости $C_v(T)$, сильной температурной зависимости $\chi(T)$ при $T \rightarrow 0$ и специфической зависимости электросопротивления $\rho(T)$.

Очень необычны и разнообразны магнитные свойства рассматриваемых систем, что выражается, прежде всего, в том, как проявляются в них локализованные магнитные моменты. В ряде систем атомные магнитные моменты f-оболочек хорошо сохраняются в сплаве или соединении, и в таких системах нередко проявляются черты эффекта Кондо, в частности, как хорошо известно, в разбавленных сплавах магнитных атомов в обычном металле. В других случаях магнитные моменты f-оболочек сильно отличаются от целочисленных значений вследствие гибридизации f-электронов с электронами проводимости. Такие системы получили название систем с промежуточной валентностью. Возможно и полное подавление локализованных магнитных моментов. При низких температурах нередко возникают магнитные упорядочения различного типа.

Замечательно, что электрические и магнитные свойства ТФ-систем, в том числе возникновение в них дальнего магнитного порядка, тесно связаны друг с другом, и нередко трудно выяснить, что является основным механизмом, ответственным за формирование полной совокупности их физических свойств: образование узкого квазичастичного пика вблизи поверхности Ферми с большими эффективными массами и, как следствие, появление аномалий в магнитных свойствах, в частности возникновение магнитного порядка, или, наоборот, появление магнитного порядка и, как следствие, изменение электронных состояний системы, включая изменение ферми-жидкостной картины. Примером соединений с ТФ, свойства которых связаны с возникновением магнитного упорядочения, являются U_2Zn_{17} и UCu_5 — антиферромагнетики с температурой $T_N = 9,7$ и 15 К соответственно.

8.2. Эффект Кондо и однопримесная модель Андерсона

Хотя, как мы видим, физика систем с ТФ весьма богата аномалиями различных физических свойств, два вопроса являются, по-видимому, ключевыми для понимания всей картины наблюдаемых явлений. Первый: как образуется в таких системах квазичастичный спектр вблизи поверхности Ферми с большими эффективными массами носителей? И второй: за счет чего формируется малый энергетический масштаб (температура T_0), отделяющий высокотемпературную металлическую область с обычными свойствами носителей от низкотемпературной области, в которой проявляется сильное взаимодействие локализованных моментов с электронами проводимости и возникают признаки диэлектрического состояния? Уже вскоре после открытия систем с ТФ стало ясно, что ответы на эти вопросы следует искать, привлекая к рассмотрению два хорошо известных явления: гибридизацию локализованных f-электронов с электронами проводимости и эффект Кондо — возникновение резонансного пика в плотности состояний на уровне Ферми в результате рассеяния электронов на локализованных моментах примесных центров, сопровождающегося переворотом спина. Оба явления хорошо описываются в рамках sd-обменной модели (гамильтониан (4.2)) и однопримесной модели Андерсона, которые были предложены и детально изучены задолго до обнаружения систем с ТФ. В связи с открытием таких систем стала актуальной периодическая модель Андерсона (РАМ), которая

является основной моделью для систем с ТФ (гамильтониан (4.1)).

Рассмотрим вначале однопримесную sf-модель и однопримесную модель Андерсона; их гамильтонианы можно записать в виде

$$H = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k f_{k\sigma}^+ f_{k\sigma} - J \sum_{kk'\sigma_1\sigma_2} (\mathbf{S} \mathbf{s}_{\sigma_1\sigma_2}) f_{k\sigma_1}^+ f_{k'\sigma_2}, \quad (8.1)$$

$$H = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + \varepsilon_f \sum_{\sigma} f_{\sigma}^+ f_{\sigma} + U n_{f\uparrow} n_{f\downarrow} + V \sum_{k\sigma} (c_{k\sigma}^+ f_{\sigma} + f_{\sigma}^+ c_{k\sigma}). \quad (8.2)$$

Однопримесная sf-модель имеет дело с одним локализованным спином, погруженным в "море" коллективизированных невзаимодействующих электронов с законом дисперсии ε_k . Однопримесная модель Андерсона рассматривает один локализованный f-уровень, погруженный в "море" s-электронов, не взаимодействующих между собой, но допускающих гибридизацию с электронами f-уровня, а также взаимодействующих друг с другом f-электронов, если они оказываются на одном узле.

Самым ярким явлением, описываемым в рамках однопримесной sf-модели, является эффект Кондо — появление узкого резонансного пика в плотности состояний на поверхности Ферми (сул-абрикосовский резонанс) при антиферромагнитной обменной связи $J < 0$. Ширина этого пика определяется так называемой температурой Кондо (см., например, монографию [110]):

$$T_K = W \exp \left(-\frac{1}{|J| \rho} \right), \quad (8.3)$$

где ρ — плотность состояний на уровне Ферми. Величина T_K является единственным энергетическим масштабом, характеризующим всю низкоэнергетическую физику sf-модели. Различные термодинамические и динамические свойства модели — теплоемкость, магнитная восприимчивость и др. — зависят от отношения T/T_K , т.е. система обладает скейлингом. Значение T_K разделяет температурный интервал на две области: при $T < T_K$ возникает такое экранирование примесного спина электронным спиновым облаком, при котором, если величина локализованного спина $S = 1/2$, то эффективный спин на примесном узле равен нулю. Это явление — кондовское экранирование — представляет собой образование связанного состояния примесного спина со спиновым облаком электронов проводимости, причем величина T_K является мерой энергии связи этого состояния.

Поскольку гамильтониан модели Андерсона зависит от нескольких параметров (W, ε_f, U, V), поведение модели гораздо сложнее, чем поведение однопримесной sf-модели. Следует различать два основных режима — локализованного магнитного момента и промежуточной валентности. На рисунке 18 изображены оба эти режима, различающиеся положением f-уровня относительно уровня Ферми и полосы электронов проводимости. В первом случае атомный уровень ε_f лежит ниже полосы проводимости, а второй атомный уровень $\varepsilon_f + U$ — выше нее. Таким образом, нижний уровень всегда является заполненным, а верхний — пустым, так что на атоме имеется локализованный момент. Во втором случае из-за сильной гибридизации f-электронов

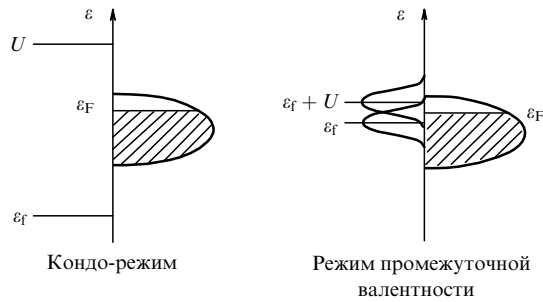


Рис. 18. Режим локализованного магнитного момента (кондо-режим) и режим промежуточной валентности в модели Андерсона.

с электронами проводимости f -состояния частично оказываются над уровнем Ферми и на примесном узле возникает нецелочисленный магнитный момент (промежуточная валентность).

Кроме того, следует выделить специальный случай — симметричную модель Андерсона, которая характеризуется следующим соотношением между энергиями двух f -уровней: $\varepsilon_F - \varepsilon_f = (\varepsilon_f + U) - \varepsilon_F$, т.е. оба уровня отстоят на одинаковые энергетические интервалы от уровня Ферми. В этом случае возбуждение дырки в f -состояниях требует той же энергии, что и возбуждение частицы. Если энергию отсчитывать от уровня Ферми ($\varepsilon_F = 0$), то последнее соотношение примет вид $2\varepsilon_f + U = 0$. В случае симметричной модели все выражения упрощаются.

Шриффер и Вольф показали, что в определенных условиях модель Андерсона эквивалентна sf -модели, в которой для системы f -электронов отсутствуют (заморожены) зарядовые степени свободы, но имеются локализованные моменты на узлах. Эти условия, очевидно, реализуются, когда уровень Ферми лежит между двумя расщепленными уровнями $\varepsilon_\alpha = \varepsilon_f$ ($\alpha = 1$) и $\varepsilon_\alpha = \varepsilon_f + U$ ($\alpha = 2$) атомных f -состояний, соответствующих наличию одного и двух электронов на примесном узле. В этой ситуации гамильтониан (8.2) при условии, что среднее число f -электронов $\langle n_{f\sigma} \rangle \approx 1$, с помощью канонического преобразования можно привести к виду (8.1) с эффективным обменным интегралом [39]

$$J = -2 |V|^2 \frac{U}{|\varepsilon_f| |\varepsilon_f + U|} < 0. \quad (8.4)$$

Таким образом, в кондо-режиме модель Андерсона сводится к sf -модели и возникает единый энергетический параметр T_K , который определяется формулой (8.3), если в нее подставить выражение (8.4) для sf -обменного интеграла. Следовательно, различные энергетические параметры ε_f , U , V и W абсорбируются в единый параметр T_K , который и определяет низкоэнергетическую физику модели Андерсона, подобно кондо-температуре в sf -модели.

8.3. Решетка Кондо и периодическая модель Андерсона

Перейдем теперь к обсуждению решеточных KLM и PAM (мы используем здесь широко принятое в англоязычной литературе название sd -модели — Kondo Lattice Model (KLM)). Наиболее глубокая информация о структуре электронного спектра этих моделей была получена в последние годы в рамках DMFT. Начнем с более про-

стой KLM. При обсуждении манганитов мы уже упоминали о применении DMFT к KLM, в которой локализованные спины рассматривались как классические векторы с единичной длиной. Эти исследования позволили, в частности, получить в этой модели фазовую диаграмму на плоскости (J, n) . Сейчас мы обсудим результаты детального исследования квазичастичного спектра в KLM с квантовым локализованным спином $S = 1/2$. DMFT-расчеты, выполненные при фиксированном значении $J/W = 0,15$ и различных электронных концентрациях n из интервала $0,9 > n > 0,4$, показали, что в системе существуют две энергетических шкалы — T_0 и T^* [111]. Высокотемпературная шкала T^* близка к температуре Кондо T_K для однопримесной модели и не зависит от n , а низкотемпературная T_0 существенно меньше T^* при отклонении n от значения $n = 1$, при котором T_0 и T^* имеют одинаковый масштаб. С уменьшением n температура T_0 резко падает, так что при $n = 0,9$ $T_0 \approx 10^{-3} W/k$, а при $n = 0,4$ $T_0 \approx 10^{-5} W/k$. Параметр T_0 определяется по положению узкого квазичастичного резонанса Сула–Абрикосова вблизи уровня Ферми, а T^* — по ширине псевдощели в электронном спектре.

Величины T_0 и T^* характеризуют границы изменения физических свойств системы при изменении температуры. При $T > T^*$ система ведет себя как совокупность независимых примесей, описываемых одноузельной моделью Андерсона, при этом $T^* \approx T_K$ характеризует начало образования кондовских синглетов. При температурах $T < T^*$ возникает когерентное состояние: ферми-жидкость, в которой отсутствуют локализованные магнитные моменты. В определенном смысле эта ситуация напоминает ту, которая свойственна сверхпроводникам, в которых куперовские пары могут образоваться локально при температурах, превышающих T_c , но только при $T < T_c$ возникает когерентное состояние куперовских пар, проявляющееся в возникновении сверхпроводимости.

Замечательно, что при низких температурах свойства KLM скалированы, т.е. зависят от температуры через отношение T/T_0 при изменении T вплоть до значения $T \approx 10 T_0$. Например, так уменьшается интенсивность квазичастичного пика при возрастании T от 0 до $\approx 10 T_0$. Две энергетических шкалы проявляются также в виде наличия двух максимумов на температурной зависимости спектральной плотности рассчитанных спиновых флуктуаций, а также на рассчитанных интенсивностях ARPES-спектров для двух KLM-решеток — YbInCu_4 и YbAgCu_4 , при этом имеется хорошее согласие с данными эксперимента. Отметим, что к выводу о существовании в KLM двух энергетических шкал при низких электронных концентрациях ранее пришли авторы работ [112, 113].

Теперь обратимся к более сложной модели — PAM. Физика PAM, естественно, должна опираться на результаты исследования однопримесной модели Андерсона (часто называемой Single Impurity Anderson Model (SIAM)) — термином удобным для обсуждения соотношений однопримесной и периодической моделей). Несмотря на большие успехи в изучении SIAM, при исследовании PAM возникли трудности, которые стали разрешаться лишь в последнее десятилетие благодаря использованию мощных вычислительных методов, в первую очередь методов DMFT. "Аналитический" период исследования PAM характеризуется использова-

нием методов теории возмущений различного типа. Первоначально интенсивные исследования РАМ проводились с помощью теории возмущений во втором порядке по U . В кондо-режиме с использованием малых параметров T/U , $T/|\varepsilon_d|$ и др. были получены эффективные гамильтонианы, в которых исключалась sf -гибридизация и в результате возникали члены, описывающие косвенное взаимодействие локализованных спинов. Тем самым удалось исследовать возможные магнитоупорядоченные фазы. В режиме промежуточной валентности изучались эффекты взаимодействия спиновых и зарядовых степеней свободы. Структура квазичастичного спектра и его эволюция с изменением параметров гамильтониана потребовала непerturbативных методов.

Принципиальная черта РАМ — существование в ней характерного энергетического масштаба, подобного температуре Кондо T_K в SIAM, — была выявлена Райсом и Уеда [114], использовавших один из таких непerturbативных подходов — вариационный метод Гутцвиллера. В модели Андерсона (в обоих случаях — SIAM и РАМ) число f -электронов не сохраняется вследствие смешивания их с электронами проводимости. Это приводит к появлению двух вариационных параметров: среднего числа f -электронов на узле $\langle n_f \rangle$ и среднего числа дважды заполненных f -состояний $D = \langle n_{\uparrow} n_{\downarrow} \rangle$. Для получения эффективного гамильтониана РАМ при больших значениях кулоновского взаимодействия следует использовать идею Гутцвиллера, первоначально примененную в модели Хаббарда, о необходимости проецирования гамильтониана РАМ на пространство состояний, среди которых нет дважды занятых f -состояний на узлах. Это приводит к эффективному гамильтониану

$$H_{\text{eff}} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + \varepsilon_d \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}^d + \sum_{i\sigma} \tilde{V}_{\sigma} (c_{i\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma} + c_{i\sigma} f_{i\sigma}^{\dagger}), \quad (8.5)$$

в котором в явном виде отсутствует кулоновское взаимодействие f -электронов на узле, но зато содержится перенормированный параметр гибридизации, зависящий от среднего заполнения узлов одноэлектронными состояниями:

$$\tilde{V}_{\sigma} = \sqrt{q_{\sigma}} V. \quad (8.6)$$

Нормирующий параметр q_{σ} в пределе $U \rightarrow \infty$ зависит от заполнения f -состояний; в парамагнитном случае

$$q_{\sigma} = q \sim (1 - \langle n^f \rangle). \quad (8.7)$$

Для симметричного случая ($2\varepsilon_f + U = 0$, $n = 2$, $\langle n^f \rangle = 1$) уровень Ферми попадает в гибридизационную щель и система при $T = 0$ является диэлектриком (кондо-диэлектриком). Понижение энергии, приходящейся на один узел решетки, вследствие гибридизации по отношению к энергии металлической фазы определяется величиной $\delta E = -kT^*$, где

$$kT^* = W \exp\left(-\frac{1}{4J\rho}\right). \quad (8.8)$$

Таким образом, понижение энергии вследствие гибридизации в РАМ имеет ту же кондо-форму, что и в SIAM, однако отличается присутствием в экспоненте фактора $1/2$. Мы видим, что энергетическая шкала для решетки Андерсона существенно больше таковой для

однопримесной модели. Этот аналитический результат будет уточнен в численных подходах в теории РАМ, изложенных ниже.

Из эффективного гамильтониана (8.5) ясно, что во втором порядке теории возмущений по гибридизации возникает перенос f -электронов по решетке, который приводит к появлению эффективной зоны носителей с шириной

$$W_{\text{eff}}^f \sim |\tilde{V}_{\sigma}|^2 \sim q_{\sigma} \sim (1 - \langle n^f \rangle). \quad (8.9)$$

Узкая зона, возникающая в системе сильнокоррелированных f -электронов вблизи половинного заполнения локализованных f -состояний, соответствует носителям с большой эффективной массой:

$$\frac{m^*}{m} \sim (W_{\text{eff}}^f)^{-1} \sim \frac{T_F}{T^*}, \quad (8.10)$$

где T_F — температура Ферми. Эти носители и соответствуют тяжелым фермионам, открытым в ряде редкоземельных соединений и актинидных соединениях. Наряду с соотношением (8.10) имеет место соотношение, связывающее плотность f -состояний на уровне Ферми $\rho_f(\varepsilon_F)$ с плотностью состояний $\rho(\varepsilon_F)$ полосы проводимости:

$$\rho_f(\varepsilon_F) \approx \rho(\varepsilon_F) \frac{T_F}{T^*}. \quad (8.11)$$

Соотношение (8.11) отражает наличие вблизи уровня Ферми очень острого и высокоинтенсивного пика квазичастичных состояний.

Простейшее объяснение появлению таких носителей заключается в том, что при $\langle n^f \rangle \approx 1$ имеется мало дырок (и двоек, т.е. дважды занятых состояний), на которые (с которых) f -электрон мог бы переходить, блуждая по решетке. Поскольку зона f -носителей возникает вблизи уровня Ферми, формируемого всеми электронами проводимости и f -электронами, и имеет высокую плотность состояний, ясно, что на поверхности Ферми доминируют f -состояния. Выявленная на основе аналитических расчетов структура электронных состояний в РАМ в кондо-режиме формирует физику тяжелых фермионов [114]. На масштабах, намного превышающих kT^* , имеются более широкие пики квазичастичных состояний, лежащие вблизи атомных уровней ε_f и $\varepsilon_f + U$. Такие квазичастичные состояния соответствуют рождению дырки на нижнем уровне и пары на верхнем.

Эти выводы были подтверждены в других аналитических подходах к исследованию решеток Кондо и Андерсона, в первую очередь в подходе с использованием метода slave-бозонов (вспомогательных бозонов) и метода $1/N$ -разложения, где N — число вырожденных орбиталей для f -электронов. Эти подходы интересны тем, что позволяют получить систематические поправки к нулевому приближению, являющемуся приближением среднего поля.

8.4. Исследование периодической модели Андерсона методом теории динамического среднего поля

Детальное исследование РАМ с помощью DMFT при применении метода QMC для расчета вспомогательной одноузловой модели Андерсона было проведено Джарелом [115] для симметричной РАМ, когда

$$\varepsilon_F = -\frac{U}{2}, \quad \langle n^f \rangle = 1, \quad \langle n^s \rangle = 1. \quad (8.12)$$

Это означает, что уровень Ферми попадает на середину затравочной s -полосы, причем на каждый узел приходится по одному f -электрону. Тогда при $T = 0$ в квазичастичном спектре и в спектрах коллективных зарядовых и спиновых возбуждений возникают щели. На рисунке 19 показано изменение плотности квазичастичных состояний при изменении температуры. При высоких температурах, больших некоторого характеристического значения T^* , $\rho_f(\omega)$ является довольно плавной функцией частоты. При понижении температуры ($T < T^*$) формируется острый максимум и $\rho_f(\omega)$ при малых ω быстро спадает до нуля при $T \rightarrow 0$, т.е. при $T = 0$ в спектре возникает щель. Поскольку энергия отсчитывается от значения химического потенциала, при $T = 0$ система становится диэлектриком (кондовским). Появление пика в $\rho_f(\omega)$ обусловлено резонансным кондо-рассеянием электронов на локализованных моментах, и его положение следует связать с температурой Кондо для РАМ. На рисунке 19 $T^* = 0,23$ (в единицах W), при этом величина щели в спектре $\Delta \approx 0,5 T^*$. Расчет динамических магнитной χ_s и зарядовой χ_c восприимчивостей показывает, что они также имеют щели, по величине вдвое большие, чем в одночастичном спектре, $\Delta_s = \Delta_c \approx 2\Delta \sim T^*$.

Таким образом, в РАМ возникает энергетический масштаб T^* , аналогичный температуре Кондо T_K в одноузельной модели Андерсона. Сравнение вычисленных значений T^* и T_K показывает, что T_K меньше T^* , в согласии с предсказанием Райса и Уеды.

Описанные результаты получены при использовании метода QMC для численного расчета однопримесной модели. В другой фундаментальной работе [116] в подходе DMFT для численного расчета одноузельной модели использовался NRG-метод.

Расчеты частотной зависимости собственной энергии $\Sigma(\omega)$ позволяют получить интенсивность квазичастичных f -состояний в окрестности уровня Ферми $\omega = 0$:

$$Z_f^{-1} = 1 - \left. \frac{d \operatorname{Re} \Sigma_f(\omega)}{d\omega} \right|_{\omega=0} \equiv \frac{m^*}{m}, \quad (8.13)$$

где введена эффективная масса квазичастиц m^* , которая оказывается намного больше электронной массы m . Сравнение величин эффективной массы m^* , рассчитанных при одних и тех же значениях параметров ($U = 2$, $V^2 = 0,2$) в симметричном случае для двух моделей, РАМ и SIAM, показывает, что $m_{\text{РАМ}}^*$ намного меньше m_{SIAM}^* . Результаты численных расчетов находятся в хорошем соответствии с аналитической зависимостью $m_{\text{РАМ}}^*/m_{\text{SIAM}}^* \sim \exp(-1/|J|\rho)$. Это означает экспоненциальное увеличение энергетической шкалы T^* в РАМ

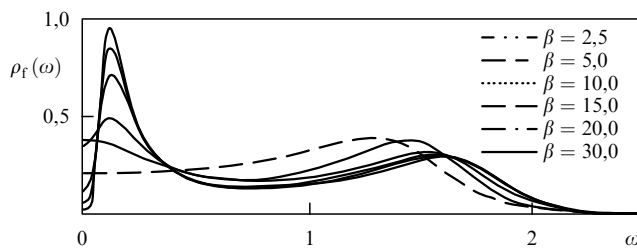


Рис. 19. Температурная зависимость плотности состояний f -электронов $\rho_f(\omega)$, рассчитанная по методу DMFT для значений параметров $V = 0,5$, $U = 2$, $T^* = 0,23$, $\beta = 1/kT$ [115].

по отношению к шкале T_K для SIAM, что было обнаружено аналитическими методами в [114].

В работе [116] исследуется электронный спектр РАМ не только вблизи половинного заполнения зоны проводимости ($n_s = 1$), но и при малых электронных концентрациях. Если при $n_s = 1$ энергетический масштаб T_0 имеет порядок температуры Кондо T_K , хотя T_0 и превышает T_K , то при понижении n_s T_0 сильно падает и при $n_s = 0,2$ отношение T_0/T_K уменьшается на два порядка по отношению к таковому при $n_s = 0,8$. Этот результат согласуется с результатами более ранних исследований РАМ [117], а также с результатом исследования KLM [111, 113], представленном в разделе 8.3. Следует отметить, что появление двух энергетических масштабов в РАМ и KLM при малых концентрациях электронов проводимости было предсказано Нозьером [112]. Результаты DMFT-расчетов [111, 113] согласуются с этими предсказаниями лишь качественно, подтверждая стоящую за этим физику РАМ- и KLM-систем с низкой электронной плотностью. Согласно аргументам Нозьера при низких концентрациях, $n_s \ll 1$, не хватает электронов, которые могли бы экранировать все локализованные в узлах решетки магнитные моменты, поэтому ожидается поведение системы совершенно отличное от ее поведения в случае $n_s \approx 1$, когда все моменты могут быть экранированы.

Последнее фундаментальное исследование электронной структуры РАМ было выполнено методом DMFT + NRG в работе [118] в связи с изучением транспортных свойств f -системы. Остановимся более подробно на формулировке DMFT-уравнений для РАМ, описываемой гамильтонианом (4.1). Функции Грина электронов проводимости $G(\mathbf{k}, \omega)$ и f -электронов $F(\mathbf{k}, \omega)$ выражаются через собственно-энергетическую часть $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ коррелированных f -электронов следующими точными уравнениями [118]:

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \left[\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \frac{|V|^2}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma(\mathbf{k}, \omega)} \right]^{-1}, \quad (8.14)$$

$$F(\mathbf{k}, \omega) = \left[\omega - \varepsilon_f - \Sigma(\mathbf{k}, \omega) - \frac{|V|^2}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right]^{-1}. \quad (8.15)$$

В соответствии с общей идеей DMFT будем считать, что $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ не зависит от импульса $\mathbf{k}$ и является функцией $\Sigma(\omega)$ только от частоты. Введем диагональный по узловым индексам матричный элемент ФГ (8.15):

$$F(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}, \omega) \quad (8.16)$$

и будем полагать, что $F(\omega)$ совпадает с ФГ $F_{\text{loc}}(\omega)$ однопримесной модели Андерсона, которую запишем в виде

$$F_{\text{loc}}(\omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_f - \Delta(\omega) - \Sigma(\omega)}, \quad (8.17)$$

где $\Sigma(\omega)$ — та же собственно-энергетическая часть, которая определяет ФГ f -электронов в РАМ, а $\Delta(\omega)$ — гибридизационная функция. Функция Грина $F_{\text{loc}}(\omega)$ однопримесной модели вычисляется с помощью какой-либо численной процедуры (QMC, NRG или др.) как функционал от $\Sigma(\omega)$ и $\Delta(\omega)$, а эти функции находятся из условий самосогласования $F(\omega) = F_{\text{loc}}(\omega)$.

Таким образом, вычисление локальной функции Грина РАМ сводится к вычислению ФГ для однопримес-

ной модели Андерсона со специально подобранными параметрами. Аналогичная схема для модели Хаббарда описана в разделе 2.

К уравнениям (8.14)–(8.17) следует добавить еще два уравнения, определяющих локальные плотности f- и s-электронов на узле:

$$\langle n_f \rangle = -\frac{2}{\pi} \int d\omega f(\omega) \operatorname{Im} F(\omega), \quad (8.18)$$

$$\langle n_s \rangle = -\frac{2}{\pi} \int d\omega f(\omega) \operatorname{Im} G(\omega). \quad (8.19)$$

Выражение для полной плотности электронов

$$n = \langle n_f \rangle + \langle n_s \rangle \quad (8.20)$$

представляет собой уравнение для определения химического потенциала μ .

На рисунке 20 приведена рассчитанная спектральная плотность f-электронов $\rho_f(\omega) = -1/\pi \operatorname{Im} F(\omega)$ в зависимости от температуры и величины кулоновского потенциала. Из рисунка 20а видно, как при фиксированном U интенсивность центрального пика изменяется с температурой: при понижении T квазичастичный пик сильно возрастает, причем в окрестности химического потенциала возникает псевдощель, обусловленная гибридизацией локализованных и коллективизированных электронов. На рисунке 20б показано, как при фиксированной температуре изменяется спектральная плотность f-состояний с возрастанием U . При $U=0$ существует гибридизационная щель, которая постепенно исчезает по мере возрастания U , формируя квазичастичный кондовский пик, характерный для модели Хаббарда. Из рисунка 20б видно появление некогерентных максимумов, аналогичных атомноподобным хаббардовским зонам модели Хаббарда.

В работе [118] были вычислены многие транспортные свойства РАМ и показано, что совокупность различных термодинамических и транспортных свойств f-систем с ТФ хорошо описывается РАМ, рассчитанной методом DMFT + NRG. Так, вычисления показали, что в металлическом состоянии при низких температурах $T < T_0$ электросопротивление $\rho(T) \sim T^2$, как и в теории ферми-жидкости. При $T \sim T_0$ наблюдается резкое возрастание $\rho(T)$, затем после прохождения максимума ($T_{\max} \sim 10\text{--}200$ К) $\rho(T)$ логарифмически спадает. Такое поведение $\rho(T)$ является типичным для многих реальных систем с ТФ. Оптическая проводимость $\sigma(\omega)$ при низких T демонстрирует друде-пик. Вычисления в режиме кондо-диэлектрика показывают активационное поведение $\rho(T)$ и отсутствие друде-пика, что соответствует экспериментальным данным. Результаты вычисления термоэлектрической силы и теплопроводности также удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Таким образом, цитируемая работа [118], а также работы [116, 117, 119], в которых используются методы DMFT, показывают, что РАМ является адекватной моделью для описания низкоэнергетической физики f-систем с ТФ.

Формирование ТФ в СКС — явление более широкое, относящееся не только к системам с 4f- и 5f-элементами. Имеется немало систем, построенных на основе 3d-элементов, в которых обнаруживаются весьма высокие значения линейного коэффициента γ в теплоемкости и статической магнитной восприимчивости χ_0 паулиев-

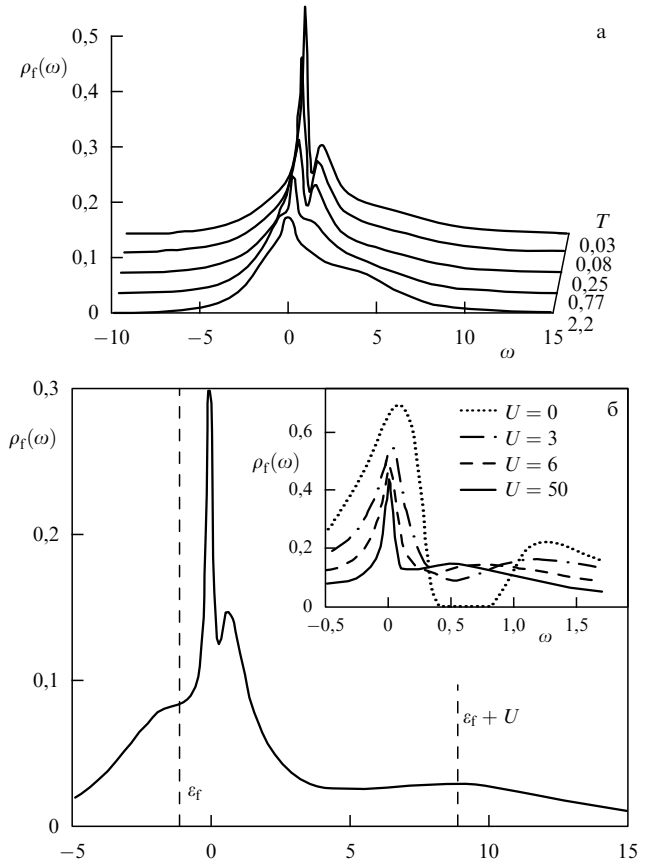


Рис. 20. Локальная спектральная плотность $\rho_f(\omega)$ для РАМ, рассчитанная по методу DMFT + NRG [117]: (а) в зависимости от температуры при значении параметров $U/G_0 = 5$, $\varepsilon_f - \varepsilon_c = -2,5 G_0$; (б) при фиксированной температуре $T = 0,0003 G_0$. Химический потенциал $\mu = 0$, $n = 1,6$, все энергии выражены в единицах $G_0 = \pi V^2 \rho_0(0)$ — андерсоновской ширины f-уровня.

ского типа (табл. 3). Эти 3d-системы проявляют также ферми-жидкостное поведение, в частности электросопротивление изменяется по закону $\rho \sim T^2$. Механизмы образования тяжелых масс в этих системах, однако, могут отличаться от таковых в f-системах. В таблице 3 [33] указаны некоторые из этих механизмов, приписываемых конкретным соединениям. Так, MIT означает наиболее распространенный в f-системах механизм усиления массы, обусловленный близостью к МД-переходу. Другие механизмы обозначены как KL (кондо-решетка), F (фрустрация) и QCP (близость к квантовой критической точке). Фрустрационный механизм возникает в

Таблица 3. Соединения на основе переходных элементов с тяжелыми фермионами [33]

Соединение	γ , мДж моль ⁻¹ К ⁻²	Механизм
LiV ₂ O ₄	350–490	F/KL
Y(Sc)Mn ₂	160	F
CaRuO ₃	77	QCP/MIT
β -Mn	70	F
Gd _{0,8} Sr _{0,2} TiO ₃	50	MIT
Sr ₂ RuO ₄	39	MIT/QCP

системах со смешанным обменным взаимодействием ферромагнитных и антиферромагнитных ионов или в системах с антиферромагнитной связью, в которых характер геометрического расположения ионов в решетке не позволяет установить дальний магнитный порядок, минимизирующий обменную энергию. Различные сценарии образования ТФ обсуждаются в работе Фульде [120].

8.5. Фазовая диаграмма

Перейдем теперь к анализу магнитоупорядоченных фаз в РАМ. В кондо-решетке так же, как в однопримесной модели Андерсона, путем исключения гибридизационного члена можно получить для РАМ эффективный гамильтониан sf -обмена, а затем с помощью дополнительного канонического преобразования свести его к эффективному гамильтониану, в котором первоначально локализованные f -электроны приобретают хоппинг по решетке, а между формирующимися на узлах решетки локализованными спинами возникает косвенное обменное взаимодействие осциллирующего характера типа взаимодействия Рудермана – Киттеля – Касуи – Иосиды (РККИ). Таким образом, в РАМ в кондо-режиме при низких температурах ($T < T_K$) существует конкуренция двух противоположных явлений — кондовского экранирования (образование кондо-синглета на каждом узле решетки, на котором имеется локализованный f -электрон) и обменного взаимодействия между локализованными моментами на решетке. Кондовское экранирование стремится сделать всю решетку немагнитной, тогда как РККИ-взаимодействие стремится создать какой-либо магнитный порядок. Какая из фаз в результате конкуренции этих двух тенденций реализуется — зависит от соотношения величины kT_K и косвенного взаимодействия $\sim J^2/W$.

Возникшая теоретическая задача очень сложна. В рамках приближения среднего поля в методе вспомогательных бозонов [121, 122] построена фазовая диаграмма РАМ для кондо-режима, в котором среднее число f -электронов $\langle n^f \rangle \approx 1$. Оказалось, что при любой степени гибридизации V магнитное состояние сильно зависит от полного числа $n = \langle n^f \rangle + \langle n^s \rangle$ электронов на узле. При $n = 1$, $n = 2$ и в малых окрестностях этих значений возникает антиферромагнитная диэлектрическая фаза, аналогично тому, как это происходит в модели Хаббарда при половинном заполнении. При $n < 2$ и $n < 1$ в широком интервале концентраций возникает ферромагнитная металлическая фаза. Эти результаты, однако, существенно уточняются при использовании методов динамического среднего поля.

Серьезные исследования проблемы конкуренции кондо-экранирования и РККИ-взаимодействия были предприняты недавно в серии работ [123–126], выполненных в рамках DMFT. При учете дальнедействующего РККИ-взаимодействия метод DMFT требует расширения, включающего наряду с локальной собственной энергией электрона, которая учитывается в стандартной схеме, нелокальные члены. Несколько вариантов такого расширения предложено в [123–125]. В работе [124] построена фазовая диаграмма на плоскости (T, V) . При малых V в области низких температур доминирует упорядоченная антиферромагнитная фаза, а при больших V — фаза с образованием кондо-синглетов. Температура Нееля T_N и температура Кондо T_K уменьшаются

при приближении к точке $V_c \approx 0,25$ при низких T , но их кривые не пересекаются друг с другом, по крайней мере, вплоть до достигнутого значения температуры $T = 0,01W$. По-видимому, точка V_c является квантовой критической точкой РАМ.

Периодическая модель Андерсона зависит от стольких параметров (в том числе от плотностей f - и s -электронов $\langle n_f \rangle$ и $\langle n_s \rangle$), что даже в кондо-режиме имеется множество возможностей реализации в РАМ различных фаз с дальним порядком, включая антиферромагнитную и сверхпроводящую, поэтому определение фазовых диаграмм на плоскостях (T, V) , (T, U) , (T, n) и др. требует значительных усилий. Эксперименты показывают, что в режиме слабой связи (т.е. в режиме сохранения локализованных магнитных моментов) локальные моменты f -электронов имеют тенденцию к антиферромагнитному упорядочению, в то время как в кондо-режиме (при котором локализованные моменты экранированы электронами проводимости) реализуется коллективизированный магнетизм с несоизмеримыми волновыми векторами Q и малыми магнитными моментами. Кроссовер от локализованного момента к коллективизированному, возникающий в $\text{CeCu}_{(1-x)}\text{Ge}_2$ при изменении константы связи в случае допирования, был изучен в [127]. Фазовые переходы между кондо-диэлектриком и парамагнитным металлом в магнитном поле в рамках DMFT исследованы в работе [126].

8.6. Нестандартная сверхпроводимость

В системах с ТФ при низких температурах конкурируют две фазы с дальним порядком: антиферромагнитная и сверхпроводящая. Впервые сверхпроводимость была открыта в CeCu_2Si_2 [128] в 1979 г., затем в UBe_{13} [129] в (1983 г.) и UPt_3 [130] (1984 г.) (сейчас известно уже около двадцати ТФ-соединений-сверхпроводников). Сразу же была выдвинута идея о том, что в соединениях с ТФ реализуется нетрадиционная — обусловленная нефононным механизмом спаривания — сверхпроводимость. Это была чрезвычайно смелая гипотеза, высказанная еще до открытия ВТСП в купратах. Одним из оснований для этой гипотезы явилось соображение о том, что спаривательный механизм через виртуальный обмен возбуждениями (фононами) связан с тем же электрон-фононным взаимодействием, которое обуславливает электросопротивление металлов в результате реального рассеяния электронов на фононах. В соединениях с ТФ при низких температурах сопротивление $\rho(T) \sim T^2$. В обычных ферми-системах такой же закон изменения $\rho(T)$ соответствует электрон-электронному взаимодействию. Это может служить указанием на то, что в системах, где наблюдается квадратичная зависимость сопротивления от температуры, именно электрон-электронное взаимодействие отвечает за механизм спаривания [131]. Кроме того, ввиду узости квазичастичного пика в системах с ТФ энергия Ферми в них мала по сравнению с энергией, соответствующей характерной частоте фононного спектра.

Экспериментальные исследования сверхпроводимости систем с ТФ показали, что сверхпроводящий параметр порядка (щель в электронном спектре) принимает нулевые значения в отдельных точках или даже на линиях на поверхности Ферми. Это указывает на особую симметрию волновых функций куперовской пары [132], например на d -симметрию, как в купратах. Такой вид

Таблица 4. Примеры f-систем с сильными электронными корреляциями

Тип системы	Соединения
Концентрированные кондо-системы	Ce, $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x$, $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Al}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_6$, $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Pb}_3$
Тяжелые фермионы	CeCu_6 , CeAl_3 , UCu_5 , CeRu_2Si_2 , UAl_2 , UIr , U_2Zn_{17} , UPt_3 , UCd_{11}
Кондо-диэлектрики	$\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$, CeNiSn , SmB_6 , YbBi_2 , CeRhSb , $\text{Ce}_3\text{Sb}_4\text{Pt}_3$, YbBi_{12} , $\text{Ce}_3\text{Au}_3\text{Sb}_4$
Системы с промежуточной валентностью	CeSn_3 , CePd_3 , $(\text{Sm}, \text{Y})\text{S}$, CeFe_2Al_8 , CeCu_2Ge_2
Неферми-жидкостные системы	$\text{U}_2\text{Pt}_2\text{In}$, $\text{UCu}_{5-x}\text{Pd}_x$, $\text{YbCu}_{5-x}\text{Al}_x$, $\text{U}_{1-x}\text{Ni}_3\text{Sn}_{4-y}$, CeCoIn_5
Антиферромагнетики	UAgCu_4 , URu_2Si_2 , UCu_5 , U_2Zn_{17} , UGd_{11}
ТФ-сверхпроводники	UPt_3 , UBe_{13} , CeCu_2Si_2 , CePd_2Si_2 , URu_2Si_2
Возвратные сверхпроводники	$(\text{La}, \text{Ce})\text{Al}_2$, $(\text{La}, \text{Th})\text{Ce}$, UGe_2 , CeRu_2 , LaCe

симметрии позволяет в случае локального характера кулоновского потенциала минимизировать энергию отталкивания в анизотропной куперовской паре. Как и в купратах, в системах с ТФ притяжение возникает вследствие антиферромагнитных флуктуаций. Оба явления, наблюдаемые в этих системах, — антиферромагнитное и сверхпроводящее упорядочение — не исключают друг друга, но конкурируют между собой. Так, например, в соединении UPt_3 при температурах ниже $T_c \sim 0,33$ К сверхпроводимость сосуществует с антиферромагнитным упорядочением.

Неожиданным оказалось открытие сверхпроводимости в соединении Sr_2RuO_4 , где предполагается триплетный характер спаривания (и р-симметрия параметра порядка соответственно) [133]. Такой тип спаривания может возникнуть за счет ферромагнитных флуктуаций, подобно тому, как это происходит в He^3 . Мы не имеем возможности подробно обсуждать вопросы сверхпроводимости в системах с ТФ и отсылаем читателя к обзорам [134, 135].

Примеры f-систем, которым свойственны различные явления, обусловленные сильной электронной корреляцией, приведены в табл. 4 [136].

9. Заключение

9.1. Общие свойства материалов с сильными электронными корреляциями

Химические соединения на основе переходных, редкоземельных элементов и актинидов, несмотря на различную кристалло-химическую структуру и состав, проявляют много общих закономерностей физических свойств. При стехиометрическом составе многие из этих соединений являются диэлектриками или "плохими" металлами. При замещении атомов некоторых элементов (совсем не обязательно d- или f-типа) атомами с другой валентностью исходные диэлектрические соединения становятся металлами. Классическим примером являются ВТСП-

купраты, например La_2CuO_4 , в котором La замещается атомами Sr, или манганит LaMnO_3 , в котором La замещается атомом Ca. Характерно, что даже при относительно небольших уровнях допирования физические свойства соединений существенно изменяются. Переход из диэлектрического состояния в металлическое имеет характер фазового перехода второго рода. Такие электронные переходы обычно сопровождаются сильным изменением магнитных и транспортных свойств вещества.

Переходы металл – диэлектрик, как мы видели, могут происходить и в стехиометрических соединениях под влиянием внешних факторов: давления, температуры, замещения элементами с той же самой валентностью, имитирующего внешнее давление. МД-переходы представляют собой весьма распространенное проявление сильных электронных корреляций в d- и f-системах.

Другим общим свойством СКС является сложная структура квазичастичных состояний, проявляющаяся в спектроскопических экспериментах (PES и ARPES), а также в оптической проводимости. В этих экспериментах нередко обнаруживается узкий квазичастичный пик когерентных состояний в окрестности энергии Ферми и два широких максимума, расположенных по разные стороны от уровня Ферми и отстоящих от него на величину характерных локальных (внутриатомных) энергий: кулоновского потенциала U на атомах d- либо f-элемента или внутриатомного хундовского обмена J . Эти высокоэнергетические возбуждения являются следствием некогерентных переходов электрона или дырки на локализованный атомный уровень. Существование таких некогерентных возбуждений — достаточно общее свойство СКС, которое, по-видимому, впервые было обнаружено Бринкманом и Райсом [44] много лет назад.

Существование узкого квазичастичного пика вблизи уровня Ферми означает сильную перенормировку масс носителей — в несколько десятков или сотен раз (тяжелые фермионы). Интенсивность квазичастичного пика обычно существенно изменяется при изменении концентрации, резко убывая с повышением температуры. Такое поведение особенно характерно для систем с ТФ, в которых магнитные и структурные свойства сильно изменяются при переходе от высоких температур к низким. Кроссовер от одного режима к другому происходит при характерной температуре T_0 , имеющей порядок температуры Кондо T_K .

Характерным для многих СКС является сильная зависимость магнитных свойств от управляющих параметров, среди которых одним из важнейших является уровень допирования — концентрация замещающего элемента. Обычно при нулевом уровне допирования (стехиометрическом составе) соединение с d- и f-элементами является антиферромагнитным диэлектриком. С возрастанием уровня допирования дальний магнитный порядок исчезает, но остаются сильные флуктуации ближнего порядка. В такой ситуации возникают состояния с другим дальним порядком. В частности, в купратах и системах с ТФ возникает сверхпроводящее состояние. Фазовые диаграммы на плоскости (T, n) весьма разнообразны, но существует следующая закономерность: при низких температурах с отклонением состава соединения от стехиометрического (часто это соответствует половинному заполнению зоны) возникает металлическая фаза, в которой могут конкурировать различные даль-

ние порядки. При высоких температурах фазовая диаграмма упрощается: в парамагнитном состоянии обычно конкурируют между собой диэлектрическая и металлическая фазы. В тех случаях, когда при допировании возникает ферромагнитное упорядочение, как в манганитах, фазовые диаграммы становятся более разнообразными. Так, ферромагнетизм сменяется магнитным упорядочением того или иного типа.

В сильнокоррелированных системах часто реализуется неоднородное состояние — фазовое расслоение. Примеры такого состояния встречаются в купратах в виде ферромагнитных включений в антиферромагнитную матрицу. Энергетическая выгода неоднородного состояния по отношению к однородному обусловлена конкуренцией кинетической энергии электронов и взаимодействий, устанавливающих какой-либо дальний порядок (антиферромагнитный). Появление внутри упорядоченной антиферромагнитной фазы островков ферромагнитной фазы уменьшает кинетическую энергию электронов. Теоретические аргументы в пользу возможности существования таких неоднородных фаз в соединениях типа купратов или манганитов можно найти в обзорах [93, 137].

9.2. Теоретическое описание d- и f-систем на основе базовых моделей и теории динамического среднего поля

Замечательным является тот факт, что основные физические свойства СКС с d- или f-элементами могут быть описаны с помощью трех простых моделей: модели Хаббарда, sd-модели и периодической модели Андерсона. Именно это мы и хотели показать в данном обзоре. Причем обычно бывает достаточно использовать простейший вариант модели, в котором рассматриваются только невырожденные электронные состояния, соответствующие атомам d- и f-элементов. В модели Хаббарда учитывается лишь одна электронная зона, имитирующая d-электроны с сильным взаимодействием между собой. В sd-модели, часто называемой кондо-решеткой, рассматривается зона не взаимодействующих непосредственно между собой электронов, но взаимодействующих посредством обменных сил с локализованными магнитными моментами, принадлежащими электронным оболочкам атомов d- или f-электронов. В наиболее сложной периодической модели Андерсона рассматриваются две группы электронов: сильно взаимодействующие между собой f-электроны и не взаимодействующие s-электроны, а также учитывается их гибридизация.

В этих трех базовых моделях принимаются во внимание только предельно локализованные взаимодействия электронов: они взаимодействуют лишь тогда, когда находятся на одном узле (атоме) решетки. Это относится как к кулоновскому взаимодействию, учитываемому в модели Хаббарда и РАМ, так и к обменному взаимодействию, учитываемому в sd-модели. Локальный характер этих взаимодействий позволяет развить эффективный метод расчета электронной структуры — приближение динамического среднего поля. DMFT дает возможность рассчитать квазичастичный спектр электронных состояний при любой величине кулоновского параметра U или обменного параметра J , т.е. решить проблему сильных корреляций в случае, когда $U \gtrsim W$ или $J \gtrsim W$. Соответствующие исследования показывают, что в модели Хаббарда при $U \sim W$ и половинном заполнении зоны ($n = 1$) возникает трехпиковая струк-

тура квазичастичного спектра, при этом высота квазичастичного пика сильно зависит от температуры и уровня допирования (отклонения n от 1), а именно уменьшается с возрастанием T и $|n - 1|$. При приближении U к некоторому критическому значению $U_c \sim W$ квазичастичный пик исчезает и происходит фазовый переход из металлического состояния в диэлектрическое. Трехпиковая структура спектра и его изменение при изменении температуры и уровня допирования, вытекающие из DMFT-подхода к модели Хаббарда, — это как раз то, что наблюдается во многих СКС, рассмотренных в настоящем обзоре.

Однако если мы хотим вычислить динамические функции отклика, такие как проводимость или магнитная восприимчивость, то в схему DMFT следует ввести пространственные флуктуации. В обзоре рассмотрено несколько вариантов соответствующего расширения DMFT: использование многопримесного кластера (вместо однопримесной вспомогательной задачи) или феноменологическое включение статических коротковолновых флуктуаций. Это одно из главных направлений, в котором развивается сейчас DMFT. При учете в DMFT пространственных корреляций удастся, например, решить проблему псевдощелевых состояний в ВТСП-материалах.

Так же успешно, как модель Хаббарда описывает d-системы, РАМ представляет низкоэнергетическую физику f-систем. Важнейшим новым элементом в РАМ является гибридизация коллективизированных и локализованных электронов. Особенно эффективно РАМ описывает системы с тяжелыми электронами и кондо-диэлектриками. Те и другие реализуются в некоторой области параметров гамильтониана, соответствующих кондо-режиму. В этом режиме в системе возникает единственный энергетический масштаб T_0 , превышающий температуру Кондо T_K — энергетический масштаб однопримесной модели Андерсона. Масштаб T_0 делит температурную шкалу на две области: высокотемпературную, в которой в системе сохраняются локализованные магнитные моменты, довольно слабо взаимодействующие с коллективизированными электронами, и низкотемпературную, в которой такое взаимодействие является очень сильным и образуются кондо-синглеты — связанные состояния локализованного спина и экранирующего облака спиновой поляризации электронов. При кондо-режиме в металлической фазе РАМ (так же, как и в модели Хаббарда) в спектральной плотности реализуется трехпиковая структура с очень узким центральным пиком на уровне Ферми. В этом случае происходит сильная перенормировка электронной массы: $m^*/m \sim T_F/T_0 \gg 1$, т.е. возникают тяжелые электроны.

Результаты DMFT-расчетов РАМ соответствуют представленной картине и хорошо описывают транспортные свойства f-систем. Особенно важная проблема — построение фазовой диаграммы модели, в которой учитывалась бы конкуренция двух противоположных явлений — кондовского экранирования и дальнего косвенного обмена типа взаимодействия РККИ. Для ее решения необходимо провести расширение DMFT, учитывающее пространственные корреляции в системе. Переход от однопримесной вспомогательной задачи к задаче для многопримесного кластера уже позволил рассмотреть конкуренцию двух видов упорядочения в РАМ — антиферромагнитного и сверхпрово-

дящего, аналогично тому, как это сделано в рамках расширенной DMFT для модели Хаббарда.

9.3. Новейшие результаты исследований в теории динамического среднего поля

Таким образом, основные физические свойства фактически всех классов соединений d- и f-элементов описываются в рамках DMFT тремя базовыми моделями. Для получения количественного согласия с экспериментальными данными был разработан метод LDA + DMFT, изложенный в обзорах [7–12], который позволяет учесть реальную кристаллическую структуру конкретного соединения. Одним из основных факторов является учет вырождения d- и f-состояний электрона в атоме. Введение орбитальных степеней свободы, наряду со спиновыми и зарядовыми, позволяет изучать в кристалле упорядочения различного вида, включая орбитальные, и взаимодействия между ними. Общее обсуждение этого вопроса можно найти в обзоре [136]. Орбитальное вырождение электронов важно учитывать в схеме LDA + DMFT для описания чистых металлов с 4f- и 5f-незаполненными оболочками. Детальные расчеты в настоящее время проводятся для церия и плутония (см. обзоры [7, 8, 138]). Детальные расчеты электронной структуры проведены для соединений NiO [139, 140] и Sr_2RuO_4 [141]. Отметим работу [142], в которой метод DMFT был применен к расчету зонной структуры и ARPES-спектров ферромагнитного никеля, при этом результаты расчетов очень хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Остановимся на некоторых важных результатах, полученных в DMFT в самое последнее время. DMFT-расчеты для модели Хаббарда позволяют получить наряду с однородными фазами также неоднородные состояния типа фазового расслоения. В работе [143] построена фазовая диаграмма для парамагнитного состояния на плоскости (μ, U) для решетки Бете при учете переходов электрона между ближайшими соседями (рис. 21а). При $T = 0$ и половинном заполнении (при котором $\mu = U/2$) система является диэлектриком при $U > U_{c2}$, где $U_{c2} \approx 5,84t$ (ср. с рис. 4). При отклонении от половинного заполнения основное состояние системы является металлическим и химический потенциал изменяется скачком от $\mu = \mu_{c2}^-$ до μ_{c2}^+ , когда концентрация электронов n приближается к единице снизу или сверху. Таким образом, при $\mu_{c2}^- < \mu < \mu_{c2}^+$ система представляет собой диэлектрик при половинном заполнении. В областях $\mu_{c1}^- < \mu < \mu_{c2}^-$ и $\mu_{c1}^+ < \mu < \mu_{c2}^+$ металлическая и диэлектрическая фазы сосуществуют, а за пределами этих областей реализуется стабильная металлическая фаза. Появление металлической фазы в точках $\mu = \mu_{c2}^\pm$ обусловлено развитием состояний внутри моттовской щели, а исчезновение диэлектрической фазы в точках $\mu = \mu_{c1}^\pm$ связано с тем, что μ достигает границы щели.

При конечной температуре возникает область фазового расслоения в малой окрестности $n = 1$ (рис. 21б). Эта область существенно расширяется при возрастании температуры, если учесть перескоки электрона на узлы, следующие за ближайшими соседями. Эти перескоки вызывают в системе фрустрацию и нарушают электрон-дырочную симметрию, из-за чего фазовая диаграмма становится асимметричной относительно точки $n = 1$, что является типичным для КС-материалов, построенных на основе d-элементов.

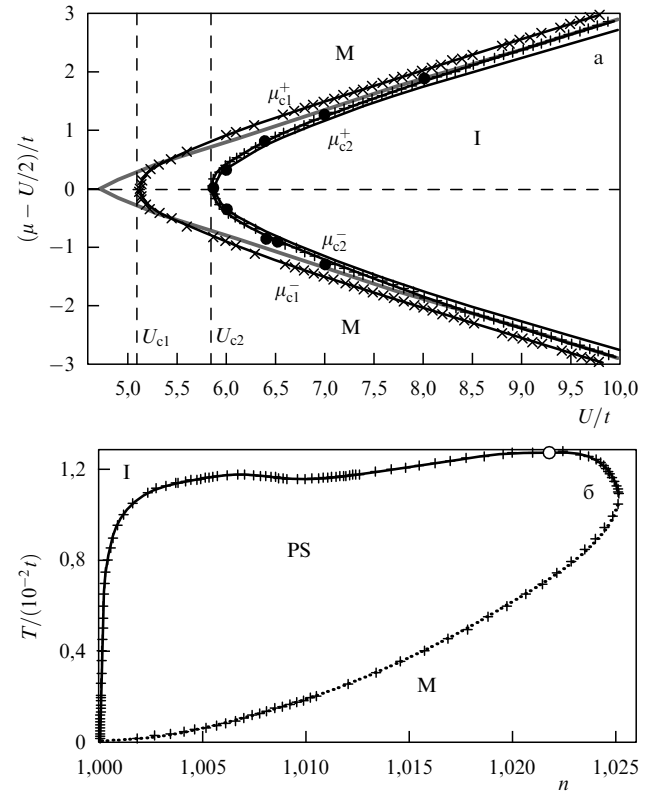


Рис. 21. Фазовые диаграммы для модели Хаббарда [143]: (а) на плоскости (μ, U) при $T = 0$; (б) на плоскости (T, n) вблизи половинного заполнения при $U = 6t$.

Отметим, что большинство работ по модели Хаббарда в рамках DMFT выполнено на квадратной решетке. Однако в работах [144, 145] метод DMFT (QMC) применен к двумерной треугольной решетке с половинным заполнением [144] и при отклонении от половинного заполнения [145]. Мотивацией для проведения этих расчетов явились открытие сверхпроводимости в $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \times y\text{H}_2\text{O}$ и экзотическая фазовая диаграмма соединения Na_xCoO_2 . При $n = 1$ на треугольной решетке возникает МД-переход при $U_c = 12t$ [144] и $U_c = 15t$ [145]. Как показано в [145], при отклонении от половинного заполнения фазовая диаграмма сильно зависит от знака матричного элемента хоппинга. При $t > 0$ и $n \neq 1$ система является металлом, но с различными свойствами на отдельных участках фазовой плоскости (U, n) . При больших U примерно в середине концентрационного интервала $1 < n < 2$ появляется ферромагнитная фаза с признаками коллективизированного магнетизма. За ее пределами, в металлической парамагнитной фазе возникают локализованные магнитные моменты, проявляющиеся в кюри-вейсовском поведении магнитной восприимчивости. При $t < 0$ и $U \gtrsim W$ в периодической решетке проявляются признаки слабокоррелированного парамагнитного металла с паулиевской восприимчивостью. Исследования [144, 145] показывают важную роль фрустраций в системе с сильной корреляцией. В то же время DMFT-результаты [145] описывают основные свойства экзотического соединения Na_xCoO_2 .

В заключение отметим, что DMFT является приближенной теорией в случае ее применения к реальным системам с конечной пространственной размерностью, однако по сравнению с другими подходами она имеет

ряд преимуществ при описании сильнокоррелированных систем. Уравнения теории имеют два точных предела: при $U = 0$ (предел свободных электронов) и $t = 0$ (атомный предел). Таким образом, при конечных U имеет место интерполяция между этими пределами, учитывающая коллективизированный и локальный аспекты электронных состояний СКС. При этом важно отметить, что в этом подходе удовлетворяются необходимые правила сумм для электронных функций Грина и не нарушаются их аналитические свойства. Напомним далее, что применительно к основной модели СКС — модели Хаббарда — DMFT связывает два противоположных режима при половинном заполнении зоны: диэлектрическое состояние с щелью в электронном спектре и металлическое состояние с квазичастичным пиком на уровне Ферми. Ранее для описания этих режимов использовались совершенно различные теоретические подходы: расщепление функций Грина (так называемое приближение Хаббард III [2]) для описания диэлектрического состояния и приближение Гуттвиллера для описания квазичастичного состояния. DMFT связала воедино оба эти режима и показала, что переход между ними возникает при изменении величины параметра кулоновского отталкивания U . Только ради одного этого преимущества целесообразно отказаться от учета пространственных корреляций в СКС при описании реальных систем. Тем не менее имеется несколько вариантов расширения DMFT, которые мы описали выше, позволяющих учесть эти корреляции.

Теперь сравним ситуацию с описанием электронного состояния простых (непереходных) металлов и d- и f-металлов, а также химических соединений на их основе. Пятидесятилетний рубеж разделяет периоды построения детальных теорий для первых и вторых. В основе описания простых металлов лежит стандартная зонная теория и теория ферми-жидкости Ландау. Комбинация этих двух фундаментальных концепций позволила в 1950-годы создать целую науку — фермиологию, предсказания которой были подтверждены на основе многих экспериментальных методик, появившихся к тому времени. Это был период господства аналитических подходов в теории конденсированного состояния, что было обусловлено двумя причинами: рассматриваемые физические объекты являлись относительно простыми, а компьютерные возможности — весьма ограниченными.

Через пятьдесят лет ситуация радикально изменилась: объекты исследования — d- и f-металлы и их соединения — стали существенно сложнее. Возникла необходимость в моделях, которые отражают то или иное приближенное описание объектов, причем в случае сильнокоррелированных систем в теории не стало малого параметра, так что даже для решения уравнений простых (базовых) моделей потребовалась мощная вычислительная техника, которая к этому времени уже появилась и стала доступной. Таким образом, благодаря удачной физической идее (рассматривать формально предел высокой размерности пространства) и созданию эффективных вычислительных программ DMFT становится основным инструментом теории сильнокоррелированных систем.

Работа выполнена при частичной поддержке Совета по грантам Президента РФ для ведущих научных школ (гранты НШ-4640.2006.2 и НШ-4192.2006.2).

Список литературы

- Hubbard J J *Proc. R. Soc. London Ser. A* **276** 238 (1963)
- Hubbard J J *Proc. R. Soc. London Ser. A* **281** 401 (1964)
- Metzner W, Vollhardt D *Phys. Rev. Lett.* **62** 324 (1989)
- Georges A, Kotliar G *Phys. Rev. B* **45** 6479 (1992)
- Zhang X Y, Rozenberg M J, Kotliar G *Phys. Rev. Lett.* **70** 1666 (1993)
- Georges A et al. *Rev. Mod. Phys.* **68** 13 (1996)
- Kotliar G et al. *Rev. Mod. Phys.* **78** 865 (2006)
- Georges A, in *Lectures on the Physics of Highly Correlated Electron Systems VIII* (AIP Conf. Proc., No. 715, Eds A Avella, F Mancini) (Melville, NY: AIP, 2004) p. 3
- Georges A, arXiv:cond-mat/0403123⁴
- Held K *Adv. Phys.* **56** 829 (2007)
- Lichtentien A I, Katsnelson M I, Kotliar G, in *Electron Correlations and Materials Properties 2* (Eds A Gonis, N Kioussis, M Cifan) (New York: Kluwer Acad. Plenum Publ., 2003) p. 428
- Maier T et al. *Rev. Mod. Phys.* **77** 1027 (2005)
- Freericks J K, Zlatić V *Rev. Mod. Phys.* **75** 1333 (2003)
- Edelstein A S J. *Magn. Magn. Mater.* **256** 430 (2003)
- Kotliar G, Vollhardt D *Phys. Today* **57** (3) 53 (2004)
- Tokura Y *Phys. Today* **56** (7) 50 (2003)
- Agilent Technologies Europhysics Prize of 2006, <http://www.agilent.com/about/newsroom/presrel/2006/08mar-al06001.html>
- Изымов Ю А *УФН* **165** 403 (1995) [Izyumov Yu A *Phys. Usp.* **38** 385 (1995)]
- Изымов Ю А *УФН* **167** 465 (1997) [Izyumov Yu A *Phys. Usp.* **40** 445 (1997)]
- Изымов Ю А *УФН* **169** 225 (1999) [Izyumov Yu A *Phys. Usp.* **42** 215 (1999)]
- Изымов Ю А, Скрябин Ю Н *УФН* **171** 121 (2001) [Izyumov Yu A, Skryabin Yu N *Phys. Usp.* **44** 109 (2001)]
- Изымов Ю А, Чашин Н И, Алексеев Д С *Теория сильно коррелированных систем. Метод производящего функционала* (М. – Ижевск: РХД, 2006)
- Изымов Ю А, Курмаев Э З *УФН* **113** 193 (1974) [Izyumov Yu A, Kurmaev E Z *Sov. Phys. Usp.* **17** 356 (1974)]
- Изымов Ю А, Курмаев Э З *УФН* **118** 53 (1976) [Izyumov Yu A, Kurmaev E Z *Sov. Phys. Usp.* **19** 26 (1976)]
- Вонсовский С В, Изюмов Ю А, Курмаев Э З *Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений* (М.: Наука, 1977) [Translated into English: Vonsovsky S V, Izyumov Yu A, Kurmaev E Z *Superconductivity of Transition Metals: Their Alloys and Compounds* (Berlin: Springer-Verlag, 1982)]
- Зубарев Д Н *УФН* **71** 71 (1960) [Zubarev D N *Sov. Phys. Usp.* **3** 320 (1960)]
- Абрикосов А А, Горьков Л П, Дзялошинский И Е *Методы квантовой теории поля в статистической физике* (М.: Физматгиз, 1962) [Translated into English: Abrikosov A A, Gor'kov L P, Dzyaloshinskii I E *Quantum Field Theoretical Methods in Statistical Physics* (Oxford: Pergamon Press, 1965)]
- Anderson P W *Phys. Rev.* **124** 41 (1961)
- Bulla R, Costi T A, Vollhardt D *Phys. Rev. B* **64** 045103 (2001)
- Fye R M, Hirsch J E *Phys. Rev. B* **40** 4780 (1989)
- Werner P et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 076405 (2006)
- Haule K *Phys. Rev. B* **75** 155113 (2007)
- Krug von Nidda H-A et al. *Eur. Phys. J. B* **34** 399 (2003)
- Fujimori A et al. *Phys. Rev. Lett.* **69** 1796 (1992)
- Mo S-K et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 186403 (2003)
- Limelette P et al. *Science* **302** 89 (2003)
- Panaccione G et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 116401 (2006)
- Sham L J, Kohn W *Phys. Rev.* **145** 561 (1966)
- Schrieffer J R, Wolff P A *Phys. Rev.* **149** 491 (1966)
- Mott N F *Proc. Phys. Soc. London, Sect. A* **62** 416 (1949)
- Mott N F *Can. J. Phys.* **34** 1356 (1956)
- Mott N F *Philos. Mag.* **6** 287 (1961)
- Mott N F *Metal-Insulator Transitions* 2nd ed. (London: Taylor & Francis, 1990)
- Brinkman W F, Rice T M *Phys. Rev. B* **2** 4302 (1970)
- Zaanen J, Sawatzky G A, Allen J W *Phys. Rev. Lett.* **55** 418 (1985)
- Imada M, Fujimori A, Tokura Y *Rev. Mod. Phys.* **70** 1039 (1998)
- Pavarini E et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 176403 (2004)
- Садовский М В *УФН* **171** 539 (2001) [Sadovskii M V *Phys. Usp.* **44** 515 (2001)]
- Sadovskii M V, arXiv:cond-mat/0408489
- Yoshida T et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 125209 (2007); arXiv:cond-mat/0610759
- Kuchinskii E Z et al. *ЖЭТФ* **131** 908 (2007) [JETP **104** 792 (2007)]; arXiv:cond-mat/0606651

⁴ It is the same as Ref. [8]

52. Millis A J, Momen H, Pines D *Phys. Rev. B* **42** 167 (1990)
53. Sadovskii M V et al. *Phys. Rev. B* **72** 155105 (2005)
54. Kuchinskii E Z, Nekrasov I A, Sadovskii M V *Phys. Rev. B* **75** 115102 (2007)
55. Kuchinskii E Z, Nekrasov I A, Sadovskii M V *Письма в ЖЭТФ* **82** 217 (2005) [*JETP Lett.* **82** 198 (2005)]
56. Kuchinskii E Z, Nekrasov I A, Sadovskii M V *ФHT* **32** 528 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32** 398 (2006)]
57. Kuchinskii E Z, Sadovskii M V *ЖЭТФ* **130** 477 (2006) [*JETP* **103** 415 (2006)]
58. Toschi A, Katanin A A, Held K *Phys. Rev. B* **75** 045118 (2007)
59. Smith J L, Si Q *Phys. Rev. B* **61** 5184 (2000)
60. Damascelli A, Hussain Z, Shen Z-X *Rev. Mod. Phys.* **75** 473 (2003)
61. Ino A et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** 1496 (1999)
62. Byczuk K et al. *Nature Phys.* **3** 168 (2007)
63. Plakida N M, Oudovenko V S *ЖЭТФ* **131** 259 (2007) [*JETP* **104** 230 (2007)]
64. Anderson P W *Science* **235** 1196 (1987)
65. Haule K et al. *Phys. Rev. B* **68** 155119 (2003)
66. Haule K, Kotliar G *Europhys. Lett.* **77** 27007 (2007); arXiv:cond-mat/0601478
67. Demler E, Hanke W, Zhang S-C *Rev. Mod. Phys.* **76** 909 (2004)
68. Halboth C J, Metzner W *Phys. Rev. B* **61** 7364 (2000)
69. Lichtenstein A I, Katsnelson M I *Phys. Rev. B* **62** R9283 (2000)
70. Sénéchal D et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 156404 (2005)
71. Capone M, Kotliar G *Phys. Rev. B* **74** 054513 (2006)
72. Reiss J, Rohe D, Metzner W *Phys. Rev. B* **75** 075110 (2007)
73. Kyung B et al. *Phys. Rev. B* **73** 165114 (2006)
74. Максимов Е Г *УФН* **170** 1033 (2000) [Maksimov E G *Phys. Usp.* **43** 965 (2000)]
75. Kulić M L, Dolgov O V, arXiv:cond-mat/0610549
76. Capone M et al. *Science* **296** 2364 (2002)
77. Coey J M D, Viret M, von Molnar S *Adv. Phys.* **48** 167 (1999)
78. Salamon M B, Jaime M *Rev. Mod. Phys.* **73** 583 (2001)
79. Dörr K J. *Phys. D: Appl. Phys.* **39** R125 (2006)
80. Chun S H et al. *Phys. Rev. Lett.* **84** 757 (2000)
81. Tokura Y, Tomioka Y J. *Magn. Magn. Mater.* **200** 1 (1999)
82. Zener C *Phys. Rev.* **82** 403 (1951)
83. Anderson P W, Hasegawa H *Phys. Rev.* **100** 675 (1955)
84. de Gennes P-G *Phys. Rev.* **118** 141 (1960)
85. Furukawa N J. *Phys. Soc. Jpn.* **64** 2754 (1995)
86. Furukawa N, in *Physics of Manganites* (Eds T A Kaplan, S D Mahanti) (New York: Kluwer Acad., Plenum Publ., 1999) pp. 1–38
87. Motome Y, Furukawa N J. *Phys. Soc. Jpn.* **69** 3785 (2000)
88. Nagai K, Momoi T, Kubo K J. *Phys. Soc. Jpn.* **69** 1837 (2000)
89. Lin C, Millis A J *Phys. Rev. B* **72** 245112 (2005)
90. Held K, Vollhardt D *Phys. Rev. Lett.* **84** 5168 (2000)
91. Tran Minh-Tien *Phys. Rev. B* **67** 144404 (2003)
92. Phan Van-Nham, Tran Minh-Tien, arXiv:cond-mat/0310441
93. Chernyshev A L, Fishman R S *Phys. Rev. Lett.* **90** 177202 (2003)
94. Yunoki S et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 845 (1998)
95. Ramakrishnan T V et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 157203 (2004)
96. Uehara M et al. *Nature* **399** 560 (1999)
97. Loudon J C, Mathur N D, Midgley P A *Nature* **420** 797 (2002)
98. Локтев В М, Погорелов Ю Г *ФHT* **26** 231 (2000) [*Low Temp. Phys.* **26** 171 (2000)]
99. Anderson P W *Phys. Rev.* **115** 2 (1959)
100. Кугель К И, Хомский Д И *УФН* **136** 621 (1982) [Kugel' K I, Khomskii D I *Sov. Phys. Usp.* **25** 231 (1982)]
101. van den Brink J, Khomskii D *Phys. Rev. Lett.* **82** 1016 (1999)
102. Millis A J, Littlewood P B, Shraiman B I *Phys. Rev. Lett.* **74** 5144 (1995)
103. Edwards D M *Adv. Phys.* **51** 1259 (2002)
104. Ирхин В Ю, Кацнельсон М И *УФН* **164** 705 (1994) [Irkhin V Yu, Katsnel'son M I *Phys. Usp.* **37** 659 (1994)]
105. Brandt N B, Moshchalkov V V *Adv. Phys.* **33** 373 (1984)
106. Grewe M, Steglich F, in *Handbook on the Physics and the Chemistry of Rare Earth* Vol. 14 (Amsterdam: Elsevier, 1991) p. 343
107. Fulde P, Keller J, Zwicky G, in *Solid State Physics: Advances in Research and Applications* Vol. 41 (Eds H Ehrenreich, D Turnbull) (New York: Academic Press, 1988) p. 1
108. Degiorgi L *Rev. Mod. Phys.* **71** 687 (1999)
109. Stewart G R *Rev. Mod. Phys.* **73** 797 (2001)
110. Hewson A C *The Kondo Problem in Heavy Fermions* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1993)
111. Costi T A, Manini N J. *Low Temp. Phys.* **126** 835 (2002)
112. Nozières P *Eur. Phys. J. B* **6** 447 (1998)
113. Burdin S, Georges A, Grepel D R *Phys. Rev. Lett.* **85** 1048 (2000)
114. Rice T M, Ueda K *Phys. Rev. B* **34** 6420 (1986)
115. Jarrell M *Phys. Rev. B* **51** 7429 (1995)
116. Pruschke Th, Bulla R, Jarrell M *Phys. Rev. B* **61** 12799 (2000)
117. Tahvildar-Zadeh A N et al. *Phys. Rev. B* **60** 10782 (1999)
118. Grenzebach C et al. *Phys. Rev. B* **74** 195119 (2006)
119. Smith V E, Logan D E, Krishnamurthy H R *Eur. Phys. J. B* **32** 49 (2003)
120. Fulde P *Ann. Phys. (Berlin)* **9** 871 (2000)
121. Möller B, Wölfle P *Phys. Rev. B* **48** 10320 (1993)
122. Doradziński R, Spalek J *Phys. Rev. B* **58** 3293 (1998)
123. Sun P, Kotliar G *Phys. Rev. Lett.* **91** 037209 (2003)
124. Sun P, Kotliar G *Phys. Rev. Lett.* **95** 016402 (2005)
125. de' Medici L et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 066402 (2005)
126. Ohashi T et al. *Phys. Rev. B* **70** 245104 (2004)
127. Anders F B *Phys. Rev. Lett.* **83** 4638 (1999)
128. Steglich F et al. *Phys. Rev. Lett.* **43** 1892 (1979)
129. Ott H R et al. *Phys. Rev. Lett.* **50** 1595 (1983)
130. Stewart G R et al. *Phys. Rev. Lett.* **52** 679 (1984)
131. Varma C M, arXiv:cond-mat/0510019
132. Воловик Г Е, Горьков Л П *Письма в ЖЭТФ* **39** 550 (1984) [Volovik G E, Gor'kov L P *JETP Lett.* **39** 674 (1984)]
133. Luke G M et al. *Nature* **394** 558 (1998)
134. Sigrist M, Ueda K *Rev. Mod. Phys.* **63** 239 (1991)
135. Cox D L, Maple M B *Phys. Today* **48** (2) 32 (1995)
136. Khomskii D I *Phys. Scr.* **72** CC8 (2005)
137. Haraev Э Л *УФН* **165** 529 (1995) [Nagaev E L *Phys. Usp.* **38** 497 (1995)]
138. Pourovskii L V et al., arXiv:cond-mat/0702342
139. Ren X et al. *Phys. Rev. B* **74** 195114 (2006)
140. Kuneš J et al. *Phys. Rev. B* **75** 165115 (2007)
141. Pchelkina Z V et al. *Phys. Rev. B* **75** 035122 (2007)
142. Braun J et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 227601 (2006)
143. Eckstein M et al. *Phys. Rev. B* **75** 125103 (2007)
144. Aryanpour K, Pickett W E, Scalettar R T *Phys. Rev. B* **74** 085117 (2006)
145. Merino J, Powell B J, McKenzie R H *Phys. Rev. B* **73** 235107 (2006)

Strongly electron-correlated materials

Yu.A. Izumov, É.Z. Kurmaev

*Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
ul. S. Kovalevskoi 18, 620219 Ekaterinburg, Russian Federation
Tel. (7-343) 374-41 93, (7-343) 374-41 83. Fax (7-343) 374-52 44. E-mail: yuri.izumov@imp.uran.ru*

The electronic structure and physical properties of strongly correlated systems (SCSs) with unfilled 3d, 4d, and 5f shells are analyzed. These systems include individual transition, rare-earth, and actinide elements as well as their numerous compounds, such as various oxides exhibiting metal-to-insulator phase transitions and cuprates, manganites, and heavy-fermion and Kondo-insulator f-systems. It is shown that the Hubbard model, s-d exchange model, and the periodic Anderson model adequately describe the low-energy physics of such systems provided the on-site Coulomb repulsion energy U or the s-d exchange energy J are within an order of magnitude of the conduction band width W . This situation does not contain a small parameter and should be treated nonperturbatively. One of such approaches — the dynamic mean field theory (DMFT) — is described which considers the system to be only dynamically but not spatially correlated. It is shown that such an approach, which is fully justified in the limit of high spatial dimensions ($d \rightarrow \infty$), covers the entire physics of SCSs and adequately describes the phenomena they exhibit. Extending the DMFT to include spatial correlations enables various d- and f-systems to be quantitatively described. The subject of intense development over recent years, the DMFT is a universal and the most effective tool for studying various SCSs.

PACS numbers: **71.27.+a**, **71.30.+h**, **74.72.-h**, **75.10.-b**, **75.30.-m**
Bibliography — 145 references
Uspekhi Fizicheskikh Nauk **178** (1) 25–60 (2008)

DOI: 10.3367/UFNr.0178.200801b.0025
Received 10 April 2007, revised 6 September 2007
Physics – Uspekhi **51** (1) (2008)