

Механизм формирования и модификации энергетического спектра в системе $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ под действием легирования церием

© О.А. Мартынова, В.Э. Гасумянц

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vgas@phf.spbstu.ru

(Поступила в Редакцию 14 мая 2012 г.)

Проведено экспериментальное исследование удельного сопротивления и коэффициента термоэдс в образцах системы $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ ($x = 0.1-0.2$), а также их анализ совместно с представленными в литературе данными об электронном транспорте в аналогичных образцах при варьировании содержания церия в широком диапазоне ($x = 0.025-0.22$). Выявлены характерные для неодимовых ВТСП особенности температурных и концентрационной зависимостей коэффициента термоэдс. Показано, что модель асимметричной узкой зоны позволяет удовлетворительно описать все экспериментальные температурные зависимости коэффициента термоэдс в неодимовых ВТСП при $x > 0.06$, что доказывает возможность применения данной модели в качестве универсального метода описания и анализа особенностей электронного транспорта в ВТСП различных систем. Определены параметры энергетического спектра и системы носителей заряда в нормальной фазе, и обнаружено, что их значения в системе $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ в целом близки к величинам, характерным для других ВТСП-систем. Проанализированы тенденции в изменении данных параметров при увеличении содержания церия и показано, что они существенно различаются в случаях *underdoped*- и *overdoped*-диапазонов легирования. Сделано предположение о формировании при легировании Nd_2CuO_y церием новой узкой зоны, которая возникает внутри мотт-халлардовской щели вследствие переноса состояний из нижней халлардовской подзоны. Показано, что „midgap“ модель позволяет объяснить все полученные результаты.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (программа „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009-2013 гг., г/к № П1237) и гранта Президента РФ для молодых российских ученых — кандидатов наук (МК-4806.2012.2).

1. Введение

Несмотря на большое количество исследований, посвященных модификации свойств ВТСП-материалов различных семейств под действием различных отклонений от стехиометрии, к настоящему моменту не только параметры зоны, ответственной за проводимость, но и принципиальные особенности ее строения, механизмы формирования, а также значения важнейших параметров системы носителей заряда в данных материалах являются неустановленными. Невьясненными остаются и механизмы модификации свойств ВТСП-соединений в *underdoped*- и *overdoped*-режимах легирования, а также и условия, выполнение которых необходимо для достижения оптимальных для той или иной ВТСП-системы сверхпроводящих свойств. Это обусловлено как трудностями технической реализации диапазона сильного легирования для большинства ВТСП-семейств, так и их сложной кристаллической и электронной структурами, в результате чего теоретические расчеты строения энергетического спектра в этих материалах не дают однозначных результатов. В данной ситуации серьезным преимуществом обладают феноменологические модели, позволяющие не затрагивая микроскопической природы рассматриваемых явлений получать информацию о строении энергетического спектра и параметрах системы

носителей заряда на основе анализа экспериментальных данных о тех или иных свойствах исследуемых соединений.

Неодимовая система $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ является объектом интенсивных исследований, несмотря на достаточно низкие по сравнению с другими ВТСП-соединениями значения критической температуры, T_c . В первую очередь это связано с тем, что в отличие от большинства других ВТСП-семейств она характеризуется электронным типом проводимости. Кроме того, в данной системе, аналогично ВТСП на основе лантана $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_y$, легко реализуются как *underdoped*-, так и *overdoped*-режимы легирования. Исследование образцов с последовательно увеличивающимся содержанием церия дает возможность проследить за трансформацией свойств и параметров соединения при переходе от нелегированного антиферромагнитного изолятора к сверхпроводнику с максимальным значением T_c и далее в область сильного легирования, в которой наблюдается подавление, а затем и полное исчезновение сверхпроводимости. При этом, согласно литературным данным [1–3], сверхпроводимость в системе $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ существует в очень узком диапазоне концентраций церия, и, кроме того, значение T_c сильно зависит от содержания кислорода в образцах. Это существенно затрудняет установление характера и механизма влияния церия как на сверх-

проводящие свойства данного соединения, так и на параметры энергетического спектра и системы носителей заряда в нормальной фазе, а также выявление связи между ними. Следует отметить, что аналогичная случаю $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ колоколообразная зависимость $T_c(x)$ наблюдается в дырочно-легированной системе $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_y$ при введении примеси стронция [4]. В работе [4] было показано, что в этой системе зона, ответственная за проводимость, формируется вследствие образования при легировании внутри мотт-хаббардовской щели новой узкой зоны, параметры которой оказывают определяющее воздействие на все основные свойства данного соединения, в том числе и на сверхпроводящие. Учитывая, что соединения $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_y$ и $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ во многом схожи, представляется весьма актуальным проведение систематического исследования свойств электронных ВТСП системы $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ в широком диапазоне содержания церия с целью получения информации о механизме формирования и модификации энергетического спектра в данном соединении. Решению этой задачи и посвящена настоящая работа.

2. Исследованные образцы и методика измерений

Объектами экспериментального исследования являлись четыре серии керамических образцов состава $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ с содержанием церия $x = 0.1, 0.125, 0.135, 0.145, 0.155, 0.165, 0.185, 0.2$ (серии I и I-*vac*) и $x = 0.14, 0.15, 0.16, 0.17$ (серии II и II-*vac*) с различным содержанием кислорода. Все образцы были изготовлены по стандартной керамической технологии из оксидов неодима, церия и меди. Серии I и II на заключительном этапе синтеза были отожжены в атмосфере проточного кислорода. Кислорододефицитные серии I-*vac* и II-*vac* были получены путем дополнительного отжига серий I и II в вакууме при $T = 890^\circ\text{C}$ в течение 24 ч. Однофазность образцов контролировалась рентгенофазовым анализом, а их однородность — методом измерения локальных значений коэффициента термоэдс в различных точках на поверхности исследованных образцов.

Для всех синтезированных образцов были проведены измерения температурных зависимостей удельного сопротивления, ρ , и коэффициента термоэдс, S , в интервале температур $T = T_c - 300$ К. Зависимости $\rho(T)$ измерялись стандартным четырехзондовым методом на переменном токе ($f = 20$ Hz). Определение значений коэффициента термоэдс проводилось на постоянном токе по дифференциальной методике относительно медных электродов с последующей коррекцией на абсолютное значение коэффициента термоэдс меди.

Для получения более полной и надежной информации для последующего анализа нами были использованы не только собственные экспериментальные данные, но и результаты измерения температурных зависимостей

коэффициента термоэдс в системе $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$, полученные другими авторами [5–10]. Авторы работ [9,10] также использовали для исследований керамические образцы, в то время как авторы [5,6,8] — монокристаллы, а авторы [7] — тонкие пленки. В двух последних случаях измерения коэффициента термоэдс проводились в плоскости ab .

3. Результаты электрофизических измерений

Температурные зависимости удельного сопротивления для всех исследованных образцов системы $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ имеют ярко выраженный полупроводниковый характер, в отличие от характерного для большинства ВТСП металлического вида. При этом с ростом уровня легирования церием степень роста значений ρ при понижении температуры последовательно уменьшается. На рис. 1 для примера приведены зависимости $\rho(T)$ для образцов серий II и II-*vac*, демонстрирующие описанные выше особенности.

Отжиг в вакууме приводит к сильному уменьшению абсолютных значений удельного сопротивления при $T = 300$ К, ρ_{300} (рис. 1). Так, если в сериях образцов, не подвергавшихся дополнительному отжигу, значения ρ_{300}

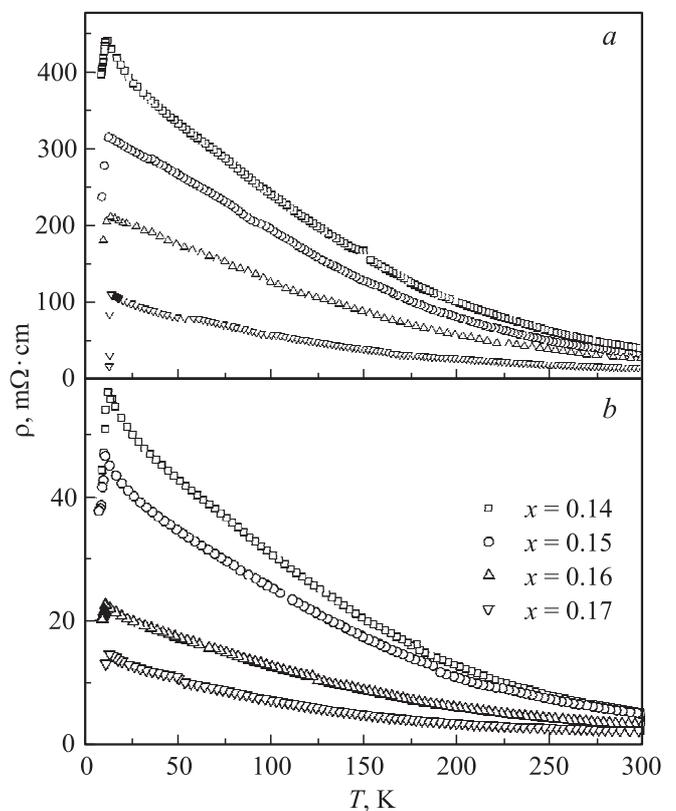


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления для образцов $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ серии II до (а) и после (б) дополнительного отжига в вакууме.

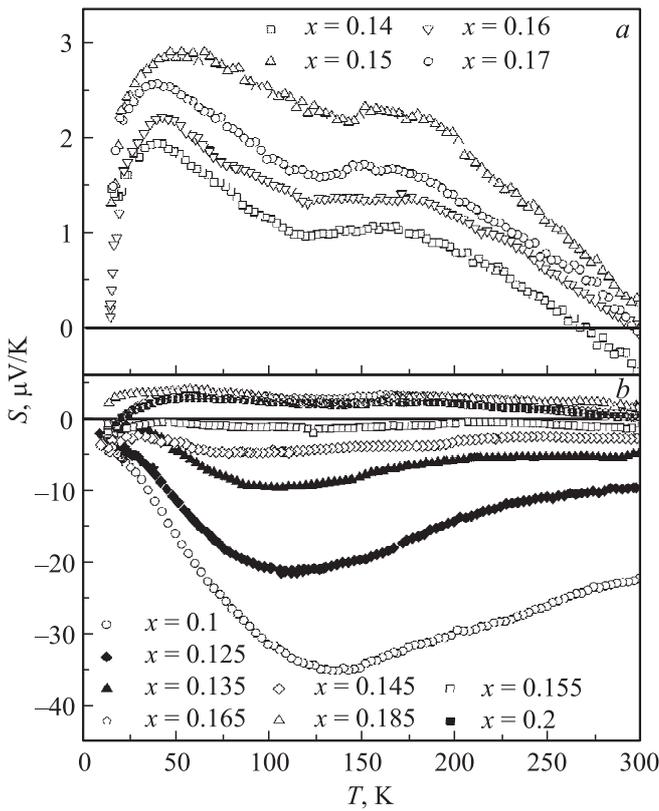


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента термоэдс для образцов $Nd_{2-x}Ce_xCuO_y$ серий I (a) и II (b), подвергнутых дополнительному отжигу в вакууме.

достаточно велики (особенно в случае серии I) и лежат в диапазоне $80\text{--}120\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ (серия I) и $14\text{--}39\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ (серия II), то в сериях, отожженных в вакууме, они имеют малую величину — $0.8\text{--}1.2\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ (серия I-vac) и $2.1\text{--}5.1\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ (серия II-vac). Обнаруженное сильное изменение значений удельного сопротивления в исследованных сериях подтверждает мнение авторов [8,11] о том, что в неодимовой системе этот коэффициент очень чувствителен к содержанию кислорода в образцах.

Обратимся теперь к данным, полученным для коэффициента термоэдс. На рис. 2 для примера представлены зависимости $S(T)$ для серий II-vac и I-vac соответственно. Их характерными особенностями во всех исследованных сериях образцов являются следующие. При низком уровне легирования, когда абсолютные значения коэффициента термоэдс велики (underdoped-режим), характер кривых $S(T)$ является типичным для большинства ВТСП-материалов [12,13]. При высоких температурах абсолютное значение коэффициента термоэдс плавно возрастает при понижении температуры, затем демонстрирует широкий максимум, после которого падает до нуля при температуре вблизи сверхпроводящего перехода. С увеличением содержания церия (при приближении к optimally-doped-режиму) абсолютные значения коэффициента термоэдс уменьшаются, а максимум на кривых $S(T)$ смещается в область более низких температур.

При содержании церия $x \approx 0.14$ наблюдается переход зависимостей $S(T)$ через нуль, а сами они по виду становятся качественно подобными кривым $S(T)$ для других беспечочечных ВТСП-систем [13], т.е. значение коэффициента термоэдс практически линейно возрастает с уменьшением температуры. Дальнейшее увеличение x не приводит к качественному изменению общего вида температурных зависимостей коэффициента термоэдс, однако при $x \approx 0.14\text{--}0.2$ (overdoped-режим), когда значения S очень близки к нулю, кривые $S(T)$ могут иметь несколько более сложный вид. В частности, при определенном кислородном и катионном составе образцов на них наблюдаются два максимума — ярко выраженный при температуре вблизи T_c и более слабый и размытый при температурах $T = 120\text{--}200\text{ K}$ (см. рис. 2, a). Отметим, что экспериментальные зависимости $S(T)$, полученные другими авторами [5–10], также характеризуются наличием всех перечисленных выше особенностей.

Значения коэффициента термоэдс при комнатной температуре S_{300} в зависимости от содержания Ce по результатам как наших измерений, так и данных других работ [5–10,14–16] представлены на рис. 3. Сразу отметим, что сравнение экспериментальных данных разных авторов выявило наличие существенных отличий в значениях S_{300} при одних и тех же содержаниях церия, что особенно ярко проявляется в области малых x . Это, вероятно, связано с различными использованными режимами синтеза или отжига, приводящими к изменению значений кислородного индекса, к которым, как отмечается в работах [8,15], сильно чувствителен коэффициент термоэдс. Несмотря на это, представленные на рис. 3 данные позволяют отчетливо выявить общий характер влияния уровня легирования на значение коэффициента термоэдс. Главная особенность коэффициента термоэдс для ВТСП-системы $Nd_{2-x}Ce_xCuO_y$ заключается

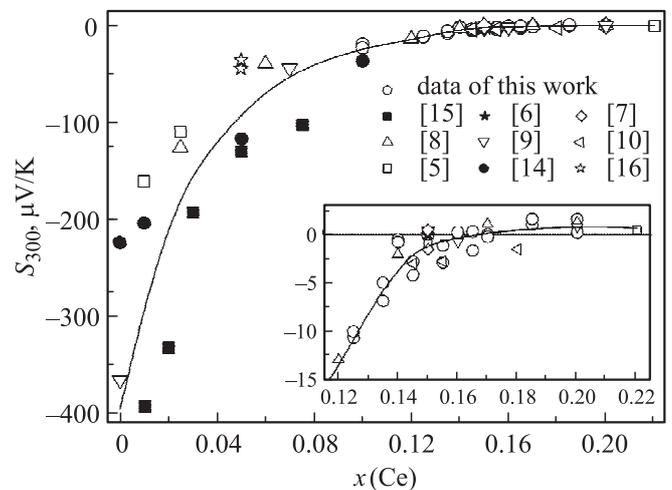


Рис. 3. Зависимость значения S_{300} от содержания церия в системе $Nd_{2-x}Ce_xCuO_y$. На вставке более подробно показаны те же данные для диапазона $x = 0.12\text{--}0.22$.

в том, что его значения при содержаниях церия до $x = 0.14-0.16$ являются отрицательными. При этом в диапазоне $x = 0-0.01$ (underdoped-режим) они достигают величин до $-(360-390)\mu\text{V/K}$. С ростом x абсолютное значение S_{300} последовательно и достаточно сильно (особенно в диапазоне до $x \approx 0.1$) уменьшается и при $x \approx 0.15$ (optimally-doped-режим) становится близким к нулю. Дальнейший рост содержания церия (переход от optimally-doped к overdoped-режиму) приводит к очень слабому его изменению вблизи значений $S_{300} \approx 0$ (см. вставку на рис. 3). Таким образом, поведение коэффициента термоэдс в системе $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ полностью аналогично случаю ВТСП-системы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_y$ [4], отличаясь только знаком значений S в underdoped-диапазоне легирования.

4. Анализ экспериментальных данных и интерпретация результатов

Модель узкой зоны, в рамках которой проводился анализ температурных зависимостей коэффициента термоэдс для исследованных серий образцов, подробно описана в работах [13,17]. Основное положение модели — наличие в энергетическом спектре ВТСП-материалов узкого пика плотности состояний вблизи уровня Ферми, в результате чего основной вклад в процессы переноса вносят именно носители заряда, находящиеся в области этого пика. Модель узкой зоны позволяет получить аналитические выражения для температурных зависимостей кинетических коэффициентов, используя три модельных параметра: F — степень заполнения зоны электронами, равная отношению полного числа электронов к числу состояний в зоне, W_D — полная эффективная ширина зоны, W_σ — ширина зоны по проводимости (при этом отношение $C \equiv W_\sigma/W_D$ характеризует степень локализации носителей заряда) в случае симметричной зоны и четыре (с учетом дополнительного параметра b — степени асимметрии зоны) в случае асимметричной зоны. Варьируя эти параметры и добиваясь наилучшего согласия экспериментальных и расчетных зависимостей $S(T)$, можно определить их значения для каждого из исследуемых образцов и проследить за их трансформацией при различных способах изменения состава материала, что было неоднократно продемонстрировано для ВТСП-соединений различных систем [4,13,18].

Отмеченные выше особенности зависимостей $S(T)$, наблюдаемые в системе $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ при $x > 0.14$, указывают на то, что анализ экспериментальных данных для исследованных образцов должен проводиться в рамках асимметричной модели узкой зоны. Необходимо отметить, что при использовании симметричной модели узкой зоны набор модельных параметров для конкретного образца определяется по зависимости $S(T)$ однозначно [13]. Введение четвертого параметра b ведет к расширению диапазона возможного варьирования остальных параметров, что может приводить к неоднозначности

их определения. Чтобы оценить степень этой неоднозначности, расчет параметров энергетического спектра для каждой экспериментальной зависимости $S(T)$ осуществлялся многократно при фиксированных значениях либо параметра $C \equiv W_\sigma/W_D$, либо параметра b . Это позволило определить возможный диапазон изменения данных параметров, который составил от 0.3 до 0.6 для параметра C и от -0.015 до 0.01 для параметра b . На основе полученных результатов были проведены расчеты для каждого образца с целью получения всех возможных наборов параметров, позволяющих удовлетворительно описать экспериментальную зависимость $S(T)$, полученную для этого образца. Таким образом, для каждого конкретного образца был определен возможный диапазон варьирования каждого из четырех параметров. Величина этого диапазона может, следовательно, рассматриваться как погрешность в определении значений параметров модели, возникающая при наличии асимметрии проводящей зоны. По этой причине на всех приведенных ниже концентрационных зависимостях модельных параметров указаны не только их оптимальные значения (соответствующие случаю наилучшего совпадения экспериментальных и расчетных кривых $S(T)$), но и возможные диапазоны их варьирования. Отметим, что несмотря на наличие указанных погрешностей тенденции в изменении основных модельных параметров с ростом содержания церия, анализ которых является целью наших исследований, могут быть отчетливо прослежены.

На рис. 4 совместно с экспериментальными данными разных авторов показаны полученные расчетные зависимости $S(T)$ для образцов некоторых составов (как при оптимальном уровне легирования церием, так и относящихся к underdoped- и overdoped-режимам легирования). Видно, что в большинстве случаев очень хорошее совпадение расчетных и экспериментальных кривых наблюдается во всем температурном диапазоне T_c — 300 К. Исключение составляют образцы с минимальными содержаниями церия и соответственно большими абсолютными значениями коэффициента термоэдс (см. результаты для образца с $x = 0.025$ на рис. 4, а), для которых расхождение расчетных и экспериментальных кривых достаточно заметно.

В результате проведенного анализа экспериментальных данных по зависимостям $S(T)$, полученным как нами, так и другими авторами [5–10], были определены значения всех четырех модельных параметров (F , W_D , W_σ и b) для образцов системы $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ в широком диапазоне содержаний церия (от $x = 0.01$ до $x = 0.22$).

При этом, несмотря на отмеченное выше влияние на значение коэффициента термоэдс не только содержания церия, но и кислородного состава образцов, вид концентрационных зависимостей значений модельных параметров является вполне однозначным. Это дает возможность выявить общие тенденции в изменении параметров энергетического спектра и системы носителей

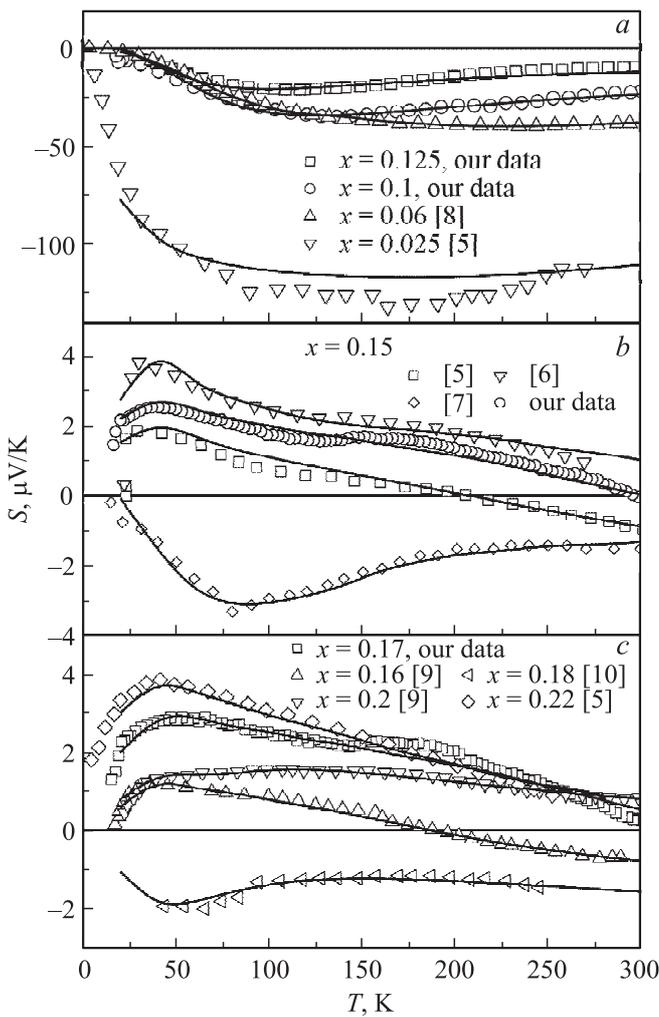


Рис. 4. Экспериментальные (символы) и рассчитанные по модели узкой зоны (линии) температурные зависимости коэффициента термоэдс в системе $Nd_{2-x}Ce_xCuO_y$ для underdoped- (a), optimally-doped- (b) и overdoped-образцов (c). У символов указаны источники экспериментальных данных.

заряда в системе $Nd_{2-x}Ce_xCuO_y$ с ростом содержания церия.

В первую очередь отметим, что значения всех модельных параметров для системы $Nd_{2-x}Ce_xCuO_y$ (за исключением области очень малых содержаний церия) близки к величинам, характерным для ВТСП иттриевой, висмутовой, таллиевой, ртутной и лантановой систем [4,13,18]. Это свидетельствует об общности принципиальных особенностей строения энергетического спектра и его основных количественных характеристик в высокотемпературных сверхпроводниках различных систем.

Полученные зависимости $F(x)$ и $W_D(x)$ для системы $Nd_{2-x}Ce_xCuO_y$, с учетом погрешности в определении соответствующих значений для каждого из образцов показаны на рис. 5, a и b соответственно.

При минимальном содержании церия ($x = 0.01$) проводящая зона заполнена электронами менее чем на треть

($F \approx 0.3$), а значение W_D очень велико (≈ 450 meV). С увеличением содержания церия в underdoped-режиме ($x = 0.01-0.15$) наблюдается сильный рост степени заполнения и резкое сужение проводящей зоны. Необходимо отметить, что при $x \leq 0.07$ погрешности в определении значений как степени заполнения зоны электронами, так и ее эффективной ширины достаточно велики, но с ростом x они существенно снижаются. При переходе в overdoped-режим дальнейшее увеличение содержания церия оказывает на значения параметров F и W_D очень слабое воздействие: с учетом погрешностей, значения степени заполнения зоны во всей области $x = 0.15-0.22$ лежат в диапазоне 0.48–0.51, а ее эффективной ширины — в диапазоне 50–125 meV. Что касается параметра C , то в целом его значения в underdoped-режиме ($C = 0.3-0.6$) несколько выше, чем в режиме overdoped ($C = 0.3-0.4$), однако четко выраженная тенденция в изменении этого параметра с ростом содержания церия в системе $Nd_{2-x}Ce_xCuO_y$ отсутствует.

Для всех исследованных образцов проводящая зона характеризуется наличием очень незначительной асимметрии (значения параметра b лежат в диапазоне от 0.015 до -0.01). При этом для underdoped-образцов характерно наличие небольшой положительной асимметрии, а для overdoped-образцов — также небольшой, но отрицательной асимметрии.

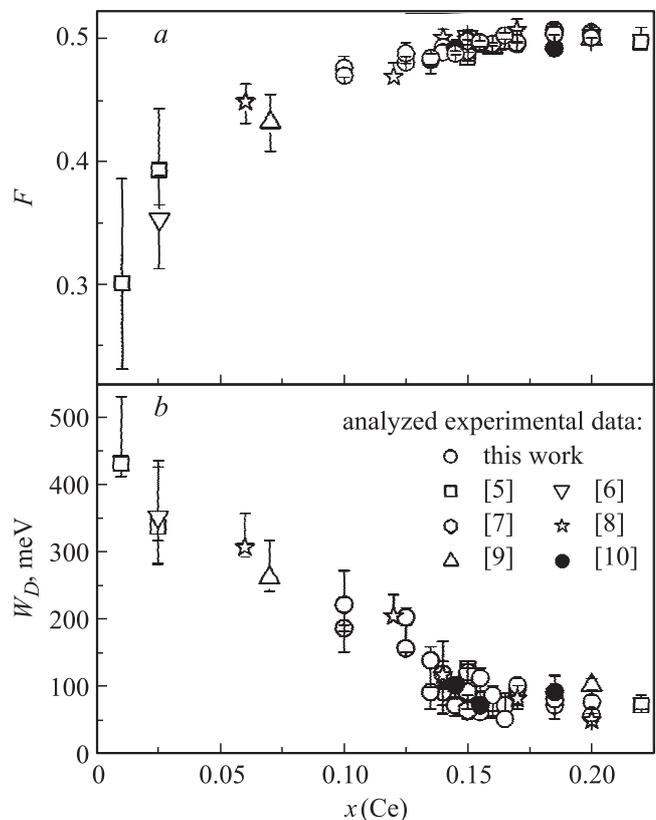


Рис. 5. Зависимости степени заполнения зоны (a) и эффективной ширины проводящей зоны (b) от содержания церия в образцах $Nd_{2-x}Ce_xCuO_y$.

Таким образом, увеличение уровня легирования церием до и после его оптимального содержания ($x = 0.15$) различным образом влияет на параметры энергетического спектра и системы носителей заряда. Это позволяет сделать вывод о том, что трансформация энергетического спектра $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ в режимах *underdoped* и *overdoped* связана с реализацией различных механизмов.

Обсудим возможные физические причины обнаруженной модификации структуры энергетического спектра и параметров системы носителей заряда в системе $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$.

Как было показано ранее [4,13,18], основная причина модификации энергетического спектра в *underdoped*-режиме в большинстве ВТСП-систем является одинаковой. Она связана с механизмом андерсоновской локализации состояний в уже сформированной зоне, реализация которого вызвана ростом степени разупорядочения в решетке при увеличении содержания примеси. Результаты, полученные для изменения параметров энергетического спектра в неодимовых ВТСП с увеличением содержания церия (уменьшение значений W_D , отсутствие явно выраженной тенденции в изменении параметра C), свидетельствует о том, что в данной системе этот механизм не реализуется. С другой стороны, выявленные тенденции в изменении значений эффективной ширины проводящей зоны и степени ее заполнения электронами с ростом x в системе $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ в *underdoped*- и *overdoped*-режимах легирования качественно аналогичны случаю системы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_y$ [4]. Более того, для неодимовой системы, как и в случае лантановых ВТСП, при низком уровне легирования ($x < 0.05$) в эксперименте наблюдаются очень большие абсолютные значения коэффициента термоэдс (до $|S| \approx 400 \mu\text{V/K}$ при $x = 0.01$) и удельного сопротивления (до сотен $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ в случае керамических образцов [15]), а также сильно растущая при понижении температуры зависимость $\rho(T)$, характерная как для керамик [15], так и для монокристаллов [8]. Кроме того, при малых x в $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ нами были выявлены заметные расхождения экспериментальных зависимостей $S(T)$ с кривыми, рассчитанными в рамках модели узкой зоны, и наличие больших погрешностей при определении значений модельных параметров (см. рис. 4, а и 5).

Таким образом, все отмеченные факты явно свидетельствуют об общем для неодимовой и лантановой систем механизме формирования и модификации энергетического спектра при увеличении уровня легирования. По нашему мнению, все экспериментальные данные по транспортным свойствам в системе $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ и результаты их анализа в рамках модели узкой зоны могут быть объяснены на основе предположения о появлении в энергетическом спектре NdCuO_y при легировании церием новой узкой проводящей зоны, привлекавшегося ранее при анализе изменения свойств системы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_y$ под действием легирования стронцием [4]. В основу этого предположения положена идея о формировании некоторого аналога „примесной

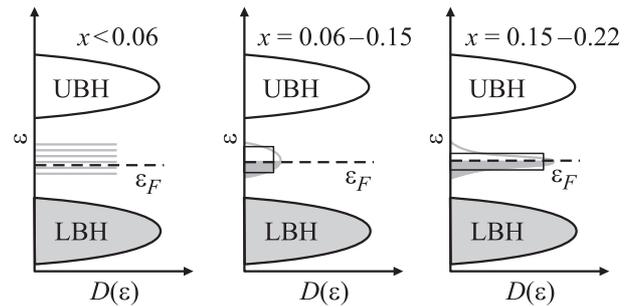


Рис. 6. Схема трансформации энергетического спектра под действием легирования в системе $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$. *a* — слабое легирование $x = 0.0-0.06$, *b* — промежуточное легирование $x = 0.06-0.15$, *c* — сильное легирование $x = 0.15-0.22$ UHB и LHB — верхняя и нижняя хаббардовские подзоны, серым цветом показаны заполненные электронами состояния, прямоугольниками — модельная аппроксимация функции плотности состояний для центральной узкой зоны.

зоны“ внутри мотт-хаббардовской щели (так называемая „midgap“-модель), использовавшаяся различными авторами как экспериментальных, так и теоретических работ при обсуждении генезиса энергетического спектра в ВТСП-материалах [19–21].

Применим данную модель для интерпретации результатов, полученных для неодимовой системы. При низких концентрациях церия ($x < 0.025$) внутри мотт-хаббардовской щели появляются только отдельные (не перекрывающиеся между собой) „midgap“-уровни (рис. 6, *a*). В результате, в этой области легирования „midgap“-зона еще не сформирована, что и приводит к отмеченным выше расхождениям результатов эксперимента и расчета при попытке обработки экспериментальных данных в рамках модели узкой зоны. Можно предположить, что при низких концентрациях церия в системе $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ проводимость имеет прыжковый характер. При этом количество электронов, располагающихся на „midgap“-уровнях, мало, и степень заполнения имеет очень низкое значение ($F \approx 0.3$).

С ростом x „midgap“-уровни постепенно перекрываются, образуя тем самым „midgap“-зону (рис. 6, *b*), и проводимость начинает иметь зонный характер. При этом состояния на краях зоны могут быть локализованы вследствие присущей образцам неодимовой системы неоднородности в распределении атомов церия [9]. Точно определить содержание церия, при котором отдельные „midgap“-уровни трансформируются в зону, по которой осуществляется перенос носителей заряда, на основании имеющихся у нас данных не представляется возможным. Однако, поскольку хорошее согласие рассчитанных по модели узкой зоны и экспериментальных зависимостей $S(T)$ наблюдается начиная с $x = 0.06$, можно предположить, что именно вблизи этого уровня содержания церия „midgap“-зона в $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ оказывается уже сформированной. В результате, в диапазоне легирования $x \geq 0.06$ модель узкой зоны становится

ся применимой для анализа особенностей электронного транспорта в неодимовых ВТСП.

При низком уровне легирования (underdoped-режим) уровень Ферми, ε_F , расположен в нижней части зоны, где состояния все еще локализованы, что приводит к большим отрицательным значениям коэффициента термоэдс. Увеличение содержания церия (до $x \leq 0.15$, т.е. в underdoped-режиме) приводит к последовательному смещению уровня Ферми вверх, т.е. в делокализованную часть „midgap“-зоны, о чем свидетельствует наблюдаемое сильное увеличение параметра F . При этом с ростом x должны происходить два эффекта: увеличение числа зонных состояний, вызванное продолжающимся формированием зоны, и одновременно увеличение числа электронов в зоне, происходящее вследствие неизо-валентного замещения $Ce^{4+} \rightarrow Nd^{3+}$. Наблюдаемый в underdoped-режиме сильный рост степени заполнения зоны электронами (см. рис. 5, *a*), равной отношению полного числа электронов к полному числу состояний в зоне, свидетельствует о том, что второй эффект оказывается более существенным. Это указывает на то, что „midgap“-зона формируется не непосредственно из уровней, вносимых церием (как в случае примесной зоны в сильнолегированных полупроводниках), а в результате переноса внутрь диэлектрической щели состояний из нижней или верхней хаббардовской подзоны. Данный вывод находится в согласии с результатами большинства работ, посвященных возможности реализации „midgap“-механизма модификации энергетического спектра ВТСП при легировании [20]. Вероятно, в системе $Nd_{2-x}Ce_xCuO_y$ эти состояния переносятся из нижней хаббардовской подзоны, поскольку в ней в отличие от верхней они являются изначально заполненными электронами.

Особо отметим, что во всем underdoped-режиме наблюдается уменьшение значения W_D (рис. 5, *b*). Этот результат может быть интерпретирован как следствие появления в „midgap“-зоне дополнительных состояний, что приводит к общему росту пика функции плотности состояний (ср. рис. 6, *b* и *c*). В этом случае обнаруженное уменьшение величины W_D с ростом числа состояний в зоне выглядит логичным, поскольку в рамках используемой модели мы оцениваем эффективную ширину проводящей зоны, используя простейшую аппроксимацию функции плотности состояний в виде прямоугольника. Очевидно, что если „midgap“-состояния формируют узкую зону внутри мотт-хаббардовской щели, то увеличение уровня легирования вызывает рост амплитуды пика функции плотности состояний, $D(\varepsilon)$, что и приводит к сужению аппроксимирующего его прямоугольника, т.е. к уменьшению эффективной ширины зоны.

Таким образом, в underdoped-режиме происходит увеличение амплитуды пика функции $D(\varepsilon)$ и смещение уровня Ферми вверх по шкале энергий, т.е. в область максимума этого пика, что приводит к росту значения функции плотности состояний на уровне Ферми $D(\varepsilon_F)$. Вследствие происходящей трансформации энергетиче-

ского спектра, при содержании церия, близком к оптимальному ($x \approx 0.15$), пик функции плотности состояний, вероятно, становится максимальным (см. рис. 6, *c*), а уровень Ферми оказывается расположенным в середине этого пика ($F \approx 0.5$, см. рис. 5). Как следствие этих двух эффектов, значение $D(\varepsilon_F)$ становится наибольшим, что и соответствует максимальному значению T_c , наблюдаемому в системе $Nd_{2-x}Ce_xCuO_y$ [1,2].

Таким образом, все полученные для underdoped-режима результаты могут быть непротиворечиво объяснены в рамках „midgap“-модели. Это является достаточно обоснованным аргументом в пользу вывода о том, что при легировании церием в энергетическом спектре $Nd_{2-x}Ce_xCuO_y$ внутри мотт-хаббардовской щели формируется новая узкая зона, параметры которой и определяют свойства как нормального, так и сверхпроводящего состояний в неодимовых ВТСП. Количественное сопоставление изменений значений T_c и параметров энергетического спектра в нормальной фазе в случае неодимовых ВТСП осложняется очень узким диапазоном концентраций церия, при которых наблюдается сверхпроводимость, а также сильной зависимостью значения критической температуры в $Nd_{2-x}Ce_xCuO_y$ от содержания кислорода [1–3]. Тем не менее в рамках предложенной модели модификации энергетического спектра при легировании значение T_c в неодимовых ВТСП оказывается непосредственно связанным со значением функции плотности состояний на уровне Ферми.

При дальнейшем увеличении уровня легирования (рис. 6, *c*), т.е. при переходе в overdoped-режим ($x \approx 0.15–0.22$), уровень Ферми пиннингуется в середине „midgap“-зоны (степень заполнения зоны электронами в режиме overdoped остается близкой к 0.5, см. рис. 5, *a*), а значение эффективной ширины зоны изменяется достаточно слабо (см. рис. 6, *b*). Это объясняет сохранение у overdoped-образцов системы $Nd_{2-x}Ce_xCuO_y$ „металлических“ свойств в нормальной фазе (малые значения коэффициента термоэдс и удельного сопротивления, близкая к линейной зависимость $\rho(T)$ для качественных монокристаллов [8,22]), но не может объяснить происходящего ухудшения, а затем и полного подавления сверхпроводящих свойств. Кроме того, отметим, что полученные нами данные об изменении параметров энергетического спектра и системы носителей заряда для неодимовой системы в overdoped-режиме относятся к достаточно узкому диапазону (до $x = 0.22$), что не позволяет в полном объеме проанализировать характер их и механизм модификации. Вопрос о механизме подавления сверхпроводимости в overdoped-режиме в системе $Nd_{2-x}Ce_xCuO_y$ требует дальнейшего изучения.

5. Заключение

Таким образом, были проведены экспериментальное исследование и систематический анализ электронного

транспорта в системе $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ в широком диапазоне концентраций церия. Были определены параметры энергетического спектра и системы носителей заряда, проанализирован характер их изменения с ростом содержания церия и предложен возможный механизм формирования и модификации структуры энергетического спектра. При этом получены следующие основные результаты и сделаны следующие выводы.

1. Главная особенность коэффициента термоэдс для ВТСП-системы $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ заключается в том, что его значения при содержаниях церия до $x = 0.14-0.16$ являются отрицательными. При этом в диапазоне $x = 0-0.01$ они достигают величин до $-(360-390)\mu\text{V}/\text{K}$. С ростом x абсолютное значение S_{300} последовательно и достаточно сильно уменьшается и при $x \approx 0.15$ становится близким к нулю. Дальнейший рост содержания церия приводит к очень слабому изменению значений коэффициента термоэдс вблизи $S_{300} \approx 0$. При этом зависимости $S(T)$ характеризуются наличием особенностей, качественно аналогичных случаю других беспечочных ВТСП-систем.

2. Использование асимметричной модели узкой зоны позволяет достичь хорошего согласия экспериментальных и расчетных температурных зависимостей коэффициента термоэдс для образцов системы $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ в диапазоне $x = 0.06-0.22$. Это доказывает применимость модели узкой зоны к неодимовым ВТСП и, в совокупности с полученными ранее результатами для других систем, свидетельствует о возможности ее использования в качестве универсального метода описания и анализа особенностей электронного транспорта, а также определения основных параметров энергетического спектра и системы носителей заряда в высокотемпературных сверхпроводниках различных систем.

3. Значения основных параметров энергетического спектра и системы носителей заряда в системе $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ в целом близки к величинам, характерным для других ВТСП-систем. Тенденции в их изменении под действием легирования церием в системе $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ существенно различаются в случаях underdoped- и overdoped-диапазонов легирования. Степень заполнения зоны электронами резко возрастает при низких концентрациях церия и изменяется незначительно при $x \geq 0.15$. Эффективная ширина проводящей зоны сильно уменьшается в диапазоне underdoped и достаточно слабо изменяется в overdoped-режиме. Для underdoped-образцов характерно наличие небольшой положительной асимметрии, а для overdoped-образцов — также небольшой, но отрицательной асимметрии. Это свидетельствует о том, что трансформация энергетического спектра $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ в режимах underdoped и overdoped связана с реализацией различных механизмов.

Полученные результаты и их анализ свидетельствуют в пользу предположения о формировании при легировании $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ церием новой узкой зоны внутри мотт-хаббардовской щели, которая возникает вследствие переноса состояний из нижней хаббардовской подзоны.

Сделано предположение, что переход от прыжковой к зонной проводимости происходит при содержании церия $x \approx 0.06$. Трансформация этой зоны при легировании определяет как происходящую модификацию свойств соединения $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ в нормальном состоянии, так и изменение значения критической температуры. При $x \approx 0.15$ пик функции плотности состояний в сформированной узкой зоне становится максимальным, а уровень Ферми располагается в середине этого пика. В результате, значение функции плотности состояний на уровне Ферми является наибольшим, что и приводит к максимальному для соединения $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ значению критической температуры.

Список литературы

- [1] H. Takagi, S. Uchida, Y. Tokura. Phys. Rev. Lett. **62**, 1197 (1989).
- [2] J.L. Garcia-Munoz, M. Suaaidi, J. Fontcuberta, S. Pinol, X. Obradors. Physica C **268**, 173 (1996).
- [3] Wu Jiang, S.N. Mao, X.X. Xi, Xiuguang Jiang, J.L. Peng, T. Venkatesan, C.J. Lobb, R.L. Greene. Phys. Rev. Lett. **73**, 1291 (1994).
- [4] M.V. Elizarova, V.E. Gasumyants. Phys. Rev. B **62**, 5989 (2000).
- [5] X.-Q. Xu, S.J. Hagen, W. Jiang, J.L. Peng, Z.Y. Li, R.L. Greene. Phys. Rev. B **45**, 7356 (1992).
- [6] S.J. Hagen, X. Xu, J.L. Peng, Z.Y. Li, W. Jiang, R.L. Greene. Physica C **185**, 1275 (1991).
- [7] P. Fournier, X. Jiang, W. Jiang, S.N. Mao, T. Venkatesan, C.J. Lobb, R.L. Greene. Phys. Rev. B **56**, 14 149 (1997).
- [8] C.H. Wang, G.Y. Wang, T. Wu, Z. Feng, X.G. Luo, X.H. Chen. Phys. Rev. B **72**, 132 506 (2005).
- [9] K.H. Lim, M.-Y. Cho. J. Korean Phys. Soc. **33**, 710 (1988).
- [10] G.S. Okram, B.D. Padalia, Om Prakash, S.K. Agarwal, A.V. Narlikar. Physica C, 277, 19 (1997).
- [11] T. Fujita, K. Kikugawa, M. Ito, K. Yamane, Y. Matsumoto. Physica C **341**, 1937 (2000).
- [12] A.B. Kaiser, C. Ucher. In: Studies in High-temperature Superconductors. V. 7 / Ed. A.V. Narlikar. Nova Sci. Publ., N.Y. (1991). P. 353.
- [13] V.E. Gasumyants. In: Advances in Condensed Matter and Materials Research. V. 1 / Ed. F. Gerard. Nova Sci. Publ., N.Y. (2001). P. 135.
- [14] M. Yasukawa, N. Murayama. J. Mater. Sci. **32**, 6489 (1997).
- [15] N. Mori, T. Kameyama, H. Enomoto, H. Ozaki, Y. Takano, K. Sekizawa. J. Alloys Comp. **408**, 1222 (2006).
- [16] G. Spinolo, M. Scavini, P. Ghigna, G. Ghiodelli, G. Flor. Physica C **254**, 359 (1995).
- [17] V.E. Gasumyants, V.I. Kaidanov, E.V. Vladimirskaia. Physica C **248**, 255 (1995).
- [18] О.А. Мартынова, В.Э. Гасумянц. ФТТ **54**, 32 (2012).
- [19] D.S. Fisher, G. Kotliar, G. Moeller. Phys. Rev. B **52**, 17 112 (1995).
- [20] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, M. Rozenberg. Rev. Mod. Phys. **68**, 13 (1996).
- [21] W.Y. Liang. Solid State Commun. **103**, 25 (1997).
- [22] C.H. Wang, L. Huang, L. Wang, Y. Peng, X.G. Luo, Y.M. Xiong, X.H. Chen. Supercond. Sci. Technol. **17**, 469 (2004).