

УДК 538.945

О.С. Комарова, О.А. Мартынова, В.Э. Гасумянц

**ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ЦЕРИЕМ НА ПАРАМЕТРЫ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА В СИСТЕМЕ $Nd_{2-x}Ce_xCuO_y$**

O.S. Komarova, O.A. Martynova, V.E. Gasumyants

St. Petersburg State Polytechnical University,
29 Politekhnikeskaya Str., St. Petersburg, Russia.

**CERIUM DOPING INFLUENCE ON THE ENERGY SPECTRUM
PARAMETERS IN THE $Nd_{2-x}Ce_xCuO_y$ SYSTEM**

В работе проведен анализ температурных и концентрационных зависимостей коэффициента термоэдс для системы $Nd_{2-x}Ce_xCuO_y$ ($x = 0,025 - 0,250$) на основе трех различных моделей электронного транспорта: двухзонной Ксина; двухзонной с дополнительным слагаемым, линейным по температуре; а также узкой зоны. Показано, что наилучшее согласие экспериментальных и расчетных данных может быть достигнуто в рамках модели узкой зоны. Определены значения модельных параметров в исследованных образцах и проанализирован характер их изменения с ростом содержания церия. В итоге исследования подтверждена правомерность предположения о формировании в энергетическом спектре Nd_2CuO_y при легировании церием новой узкой проводящей зоны внутри мотт-халбардовской щели.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ, ЭЛЕКТРОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР, ЛЕГИРОВАНИЕ.

The temperature and concentration dependences of the thermopower in $Nd_{2-x}Ce_xCuO_y$ ($x = 0.025 - 0.250$) system have been analyzed using three models of the electron transport, i.e. Xiu's two-band model, two band model with a linear T -term and narrow-band model. It is shown, that the best agreement of the experimental and calculated results can be achieved in the framework of the narrow-band model. The model parameters in studied samples were determined and a character of their variation with increasing cerium content was analyzed. This allows us to confirm the validity of the supposition that a new narrow conduction band is formed in the Nd_2CuO_y energy spectrum under cerium doping.

HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS, ELECTRON TRANSPORT PHENOMENA, ENERGY SPECTRUM, DOPING.

В литературе имеется большое число работ, посвященных попыткам как теоретического, так и экспериментального определения основных особенностей строения энергетического спектра высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) различных систем. Одним из стандартных и часто используемых методов изучения энергетической структуры различных материалов является экспериментальное исследование с последующим количественным анализом электронных явлений переноса. Для описания температурных зависимостей

кинетических коэффициентов в ВТСП-материалах в нормальном состоянии предлагались принципиально различные подходы, и выбор модели, наиболее адекватно описывающей эти зависимости, является одним из актуальных вопросов физики ВТСП-соединений. С другой стороны, при наличии в различных моделях аналогичных по физическому смыслу параметров, в случае выявления совпадения характера их изменения под действием легирования степень достоверности данных о модификации параметров нормального состояния,

полученных на основании количественного анализа экспериментальных данных, существенно возрастает.

В данной работе мы подробно рассмотрим и сравним результаты, полученные на основании анализа температурных зависимостей коэффициента термоэдс $S(T)$ в ВТСП неодимовой системы в рамках трех моделей, наиболее часто используемых в литературе для описания поведения этого кинетического коэффициента [1–3]. Такой подход мы ранее применили для ВТСП иттриевой и висмутовой систем, и он позволил выявить основные особенности модификации параметров энергетического спектра и системы носителей заряда при легировании [4, 5].

Как известно, система $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ характеризуется, в отличие от большинства других ВТСП, электронным типом проводимости, что может быть вызвано наличием особенностей в формировании и параметрах энергетического спектра данного соединения. В частности, диапазон изменения значений коэффициента термоэдс в этой системе очень широкий. Так, при минимальном содержании x значение данного коэффициента при комнатной температуре (S_{300}) достигает $-(360 - 390)$ мкВ/К, а с ростом x оно последовательно и достаточно сильно (особенно в диапазоне до $x \approx 0,1$) увеличивается и при $x > 0,15$ становится близким к нулю [6]. Указанная особенность позволяет провести детальный анализ изменений в структуре и параметрах энергетического спектра, происходящих при введении церия. Приведенные доводы и обусловили выбор системы $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ для нашего исследования.

Модели, используемые для анализа экспериментальных данных

Как уже отмечалось, в литературе были предложены различные модели электронного транспорта в ВТСП-материалах. Мы выделили три из них. Они не только наиболее часто используются для анализа экспериментальных данных, но и содержат ряд сходных по физическому смыслу параметров.

Первая из выбранных нами моделей – двузонная модель Ксина [1]. Она была предложена и успешно применялась для описания экспериментальных данных, полученных для различных серий образцов бесцепочечных ВТСП (висмутовая и таллиевая системы). В рамках этой модели предполагается, что в энергетическом спектре вблизи уровня Ферми E_F существуют две зоны, одна из которых вносит вклад в дырочную проводимость металлического типа, а вторая обеспечивает электронную проводимость полупроводникового типа. В рамках этой модели коэффициент термоэдс описывается выражением

$$S = AT + (B\lambda + CT)\exp(-\lambda/T),$$

где A , B , C , λ – подгоночные параметры модели.

При этом ясным физическим смыслом обладают только два из них: A и λ . Первый определяет вклад в проводимость подвижных носителей заряда, т. е. его значение зависит от их концентрации (чем больше данный параметр, тем меньше концентрация дырок или, соответственно, больше концентрация электронов), а второй – $\lambda = E_g/2k_B$ – ширину «полупроводниковой» запрещенной зоны E_g (k_B – постоянная Больцмана).

Вторая из выбранных нами – это двузонная модель с дополнительным слагаемым, линейным по температуре [2]. Она применялась для анализа экспериментальных данных, полученных для ВТСП висмутовой системы. Ее основным постулатом является наличие вблизи уровня Ферми узкого «резонансного» пика плотности состояний на фоне широкой зоны. При этом предполагается, что состояния на краях этого пика локализованы. Коэффициент термоэдс описывается следующим выражением:

$$S = \frac{AT}{B^2 + T^2} + \alpha T,$$

где

$$A = 2 \frac{(E_F - E_0)}{|e|}; \quad B = 3 \frac{(E_F - E_0)^2 + \Gamma^2}{\pi^2 k_B^2};$$

e – заряд электрона; E_0 и Γ – центр и полуширина пика плотности состояний, со-

ответственно; величина $(E_F - E_0)$ определяет положение уровня Ферми относительно середины этого пика и, соответственно, число носителей заряда; линейный член aT описывает вклад в коэффициент термоэдс носителей заряда, находящихся в стандартной металлической зоне.

Наконец, на основе предположения о наличии в энергетическом спектре ВТСП-материалов узкой проводящей зоны или узкого пика плотности состояний была разработана феноменологическая модель узкой зоны [3]. Данная модель неоднократно успешно применялась для описания температурных зависимостей коэффициентов термоэдс, Холла и Нернста – Эттингсгаузена в ВТСП различных систем [3, 7]. В рамках этой модели используется аппроксимация функций плотности состояний $D(E)$, дифференциальной проводимости $\sigma(E)$ прямоугольниками различной ширины, что позволяет получить для коэффициента термоэдс следующее выражение [3]:

$$S = -\frac{k_B}{e} \left\{ \frac{W_\sigma^*}{\text{sh} W_\sigma^*} \left[\exp(-\mu^*) + \text{ch} W_\sigma^* - \frac{1}{W_\sigma^*} (\text{ch} \mu^* + \text{ch} W_\sigma^*) \times \ln \frac{\exp(\mu^*) + \exp(W_\sigma^*)}{\exp(\mu^*) + \exp(-W_\sigma^*)} \right] - \mu^* \right\},$$

где

$$W_D^* = \frac{W_D}{2k_B T}; \quad W_\sigma^* = \frac{W_\sigma}{2k_B T};$$

$$\mu^* = \frac{\mu}{k_B T} = \ln \frac{\text{sh}(FW_D^*)}{\text{sh}[(1-F)W_D^*]} - b \frac{W_D}{k_B T};$$

μ – уровень электрохимического потенциала; W_D – полная эффективная ширина зоны; W_σ – эффективная ширина зоны «по проводимости»; F – степень заполнения зоны электронами, равная отношению числа электронов к числу состояний в зоне; b – степень асимметрии зоны, характеризующая несовпадение по энергии центров прямоугольников, аппроксимирующих функции $D(E)$ и $\sigma(E)$.

Отметим, что изменение при легировании параметра S , равного отношению W_σ/W_D , в рамках данной модели характе-

ризует изменение степени локализации зонных состояний (чем меньше значение параметра S , тем большая часть состояний является локализованной).

Кроме того, в рамках данной модели может быть определено положение уровня Ферми: в случае симметричной зоны значение E_F относительно ее середины может быть вычислено по формуле:

$$E_F = [F - 1/2] W_D,$$

а при наличии ее асимметрии – по формуле [3]:

$$E_F = [F - 1/2] W_D - b W_D.$$

Таким образом, выбранные модели основаны на различных базовых предположениях о строении энергетического спектра ВТСП-материалов, но в то же время содержат ряд параметров, имеющих сходный физический смысл. Данное обстоятельство позволяет на основе сравнительного анализа изменения значений этих параметров получить более надежную информацию об особенностях модификации свойств нормального состояния в зависимости от уровня легирования. Это и определило выбор перечисленных моделей для проведения наших исследований.

Исходные данные для анализа

При проведении анализа нами были использованы данные по измерению температурных зависимостей коэффициента термоэдс, полученные ранее в нашей лаборатории для серии керамических образцов состава $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ с концентрацией церия $x = 0,1 - 0,2$ при различных уровнях содержания кислорода [6]. С целью получения более полной и надежной информации дополнительно были также использованы экспериментальные результаты, полученные другими авторами для ВТСП неодимовой системы [8 – 10].

Рассмотрим температурные зависимости коэффициента термоэдс в системе $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ в диапазоне $T = T_c - 300$ К. На рис. 1 для примера представлены некоторые из этих зависимостей по данным [6, 8–10]. Отметим их характерные особенности. При низком уровне легирования

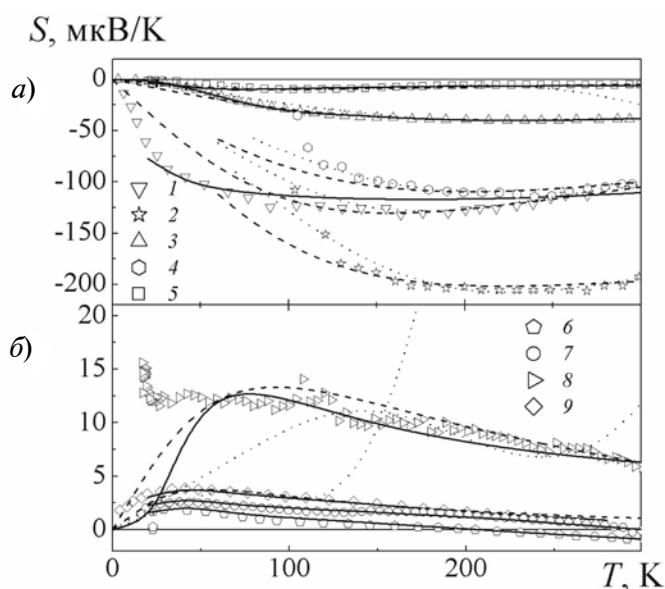


Рис. 1. Экспериментальные (символы) и расчетные (линии) температурные зависимости коэффициента термоэдс в системе $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}$ в диапазонах $x \leq 0,145$ (а) и $x \geq 0,150$ (б). Значения x : 0,025 [8] (кривая 1); 0,030 [9] (2); 0,060 [10] (3); 0,075 [9] (4); 0,135 [6] (5); 0,150 [8] (6); 0,170 [6] (7); 0,185 [6] (8); 0,220 [8] (9).

Расчеты проведены по моделям, опубликованным в работах [1] (пунктиры); [2] (штриховые линии); [3] (сплошные линии)

(когда абсолютные значения коэффициента термоэдс велики) характер кривых $S(T)$ типичен для большинства ВТСП-материалов. 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 абсолютные значения коэффициента термоэдс уменьшаются, а максимум на кривых $S(T)$ смещается в область более низких температур. При концентрации церия $x \approx 0,14$ наблюдается переход зависимостей $S(T)$ через нуль, а сами они становятся аналогичными по виду кривым $S(T)$ для других бесцепочечных ВТСП-систем, т. е. значение коэффициента термоэдс практически линейно возрастает с уменьшением температуры.

Анализ экспериментальных данных

Сравнение с экспериментом кривых $S(T)$, рассчитанных по различным моделям для образцов $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$, представлено на рис. 1. Отметим, что в модели [1] от-

рицательные значения коэффициента термоэдс можно получить, только если учесть, что проводимость обеих зон, наличие которых предполагается в рамках данной модели, имеет электронный тип.

Полученные нами результаты показывают, что модель Ксина способна хорошо описать экспериментальные зависимости $S(T)$ только при больших абсолютных значениях S , т. е. при концентрации церия $x \leq 0,075$; в то время как при больших концентрациях она дает заметное расхождение с экспериментом. Согласно проведенным расчетам, для $x > 0,100$ удается достичь согласия экспериментальных и расчетных кривых в области максимумов на зависимостях $S(T)$, но при $T \approx 170 - 200$ К на расчетной кривой наблюдается минимум, а затем значения S резко возрастают.

Модель [2] дает хорошее согласие экспериментальных и расчетных кривых при содержаниях церия в пределах $x \leq 0,135$ и $0,165 \leq x \leq 0,220$, тогда как для образцов с минимальными значениями S ($x \approx 0,145 - 0,155$) достичь удовлетворительного согласия эксперимента и расчета вообще не удается.

Значения параметров моделей [1] – [3], полученных из экспериментальных данных разных авторов [6, 8, 9, 10] для образцов $Nd_{2-x}Ce_xCuO_y$

Двухзонная модель Ксина [1]						
x	A , мкВ/К	B , мкВ/К ²	C , мкВ/К ²	λ , К	E_g , эВ	Источник данных
0,100	-0,236	3,12	-6,00	826	0,142	[6] (наши данные)
0,125	-0,184	0,96	-0,82	586	0,101	
0,135	-0,161	1,08	-1,16	573	0,099	
0,145	-0,048	1,67	-3,94	613	0,106	
0,185	0,037	-1,91	-4,49	840	0,145	
0,200	0,061	-1,92	5,80	533	0,092	
0,010	-1,342	5,22	-4,15	667	0,115	[8]
0,025	-1,034	3,48	-1,67	626	0,108	
0,150	0,015	-1,50	6,00	1293	0,223	
0,220	0,065	-1,97	5,70	440	0,076	
0,030	-1,291	-5,10	-3,63	840	0,145	[9]
0,050	-1,036	2,88	-1,07	640	0,110	
0,075	-0,722	3,60	-3,80	827	0,143	
0,060	-0,234	2,64	-5,56	1093	0,189	[10]
0,120	-0,098	1,98	-4,09	1320	0,228	
0,140	-0,055	0,84	-1,72	639	0,110	
Двухзонная модель с дополнительным слагаемым, линейным по температуре [2]						
x	A , мкВ	B , К	α , мкВ/К ²	$E_F - E_0$, мэВ	Γ , мэВ	Источник данных
0,100	-7653	132	0,01	-3,83	20,3	[6] (наши данные)
0,125	-4860	124	0,01	-2,43	19,2	
0,135	-3750	113	0,01	-1,88	17,6	
0,165	690	135	-0,011	0,35	21,1	
0,185	2670	96	-0,007	1,34	15,0	
0,200	1770	118	-0,013	0,89	18,4	
0,010	-49620	160	-0,106	-24,8	3,2	[8]
0,025	-44400	164	0,029	-22,2	12,8	
0,150	1260	188	-0,009	0,6	29,4	
0,220	420	55	-0,002	0,2	8,6	
0,030	-108120	382	-0,271	-54,1	25,4	[9]
0,050	-61440	208	-0,004	-30,7	10,7	
0,075	-49260	220	0,037	-24,6	24,0	
0,060	-18900	232	0,004	-9,5	35,0	[10]
0,120	-22420	336	0,075	-11,2	51,3	
0,140	-1200	112	0,004	-0,6	17,5	
0,170	120	80	0,001	0,1	12,5	
0,200	120	40	0,002	0,1	6,3	
Модель узкой зоны [3]						
x	F	W_D , мэВ	C	b	E_F , мэВ	Источник данных
0,100	0,4752	220	0,177	0,001	-5,68	[6] (наши данные)
0,125	0,4796	201	0,166	-0,004	-3,30	
0,135	0,4818	137	0,209	-0,001	-2,36	
0,155	0,4951	111	0,206	-0,001	-0,43	
0,165	0,4968	50	0,202	-0,002	-0,06	
0,185	0,5062	79	0,319	-0,015	1,67	
0,200	0,5040	55	0,321	-0,004	0,44	

Окончание таблицы

0,010	0,3450	430	0,306	0,027	-78,21	[8]
0,025	0,3920	335	0,234	0,014	-41,00	
0,150	0,4839	125	0,186	-0,020	0,46	
0,220	0,4961	70	0,286	-0,010	0,39	[9]
0,030	0,3539	415	0,290	0,032	-73,91	
0,050	0,3743	345	0,189	0,007	-45,78	
0,075	0,3959	306	0,490	-0,001	-31,55	[10]
0,060	0,4478	305	0,255	0,000	-15,92	
0,120	0,4680	203	0,345	-0,002	-6,17	
0,140	0,4999	115	0,248	0,006	-0,75	
0,170	0,5061	80	0,150	0,005	0,08	
0,200	0,5037	50	0,270	0,002	0,11	

Модель [3] дает очень хорошее совпадение расчетных и экспериментальных кривых в широком диапазоне концентраций церия ($x \geq 0,06$). Для образцов с минимальными уровнем легирования ($x < 0,06$) и, соответственно, большими абсолютными значениями коэффициента термоэдс, расхождение расчетных и экспериментальных кривых достаточно заметно.

Полученные значения модельных параметров для трех рассматриваемых моделей представлены в таблице. В модели [1] с увеличением содержания церия параметр A , определяющий концентрацию электронов, возрастает; в области концентраций $x \leq 0,15$ он имеет отрицательные значения, а затем меняет знак, оставаясь при этом близким к нулю. Ширина запрещенной зоны изменяется слабо в диапазоне $E_g \approx 0,076 - 0,200$ эВ. Необходимо отметить, что параметры B и C с ростом содержания примесей изменяются немонотонно, а погрешность в определении значений модельных параметров при $x \geq 0,075$ велика.

В модели [2] при отрицательных значениях коэффициента термоэдс уровень Ферми имеет отрицательные значения. При малых концентрациях церия ($x = 0,01 - 0,03$) значения $(E_F - E_0)$ составляют приблизительно $-(50 - 25)$ мэВ. С ростом содержания церия эта величина увеличивается и при $x \approx 0,15$ становится близкой к нулю, т. е. уровень Ферми сдвигается к середине зоны. Дальнейший рост содержания церия приводит к очень слабому изменению значений $(E_F - E_0)$. Значения ширины резонансного пика лежат в диапа-

зоне $\Gamma \approx 10 - 30$ мэВ, но четко выраженная тенденция в изменении этого параметра с ростом содержания церия в системе $Nd_{2-x}Ce_xCuO_y$ отсутствует. Отметим также, что значение параметра α с ростом содержания примесей изменяется немонотонно.

В модели [3] с ростом концентрации церия в диапазоне $x = 0,01 - 0,15$ ширина проводящей зоны резко уменьшается, степень заполнения зоны электронами и значение E_F сильно возрастают (уровень Ферми приближается к середине зоны). Дальнейшее увеличение содержания церия оказывает на параметры W_D , F и E_F очень слабое влияние. Что касается степени локализации, то в целом значения параметра C лежат в пределах $C = 0,15 - 0,35$, однако тенденция в его изменении с ростом содержания церия, как и в случае модели [2], отсутствует. Значения параметра асимметрии b очень низкие по сравнению со случаем висмутовых ВТСП [5].

Сравнительный анализ результатов, полученных в рамках различных моделей

Как уже отмечалось, использованные для анализа модели содержат ряд параметров, имеющих аналогичный физический смысл. Во-первых, во всех трех моделях есть параметр, значение которого характеризует количество электронов в зоне (другими словами, положение уровня Ферми) — это параметры A в модели [1], $(E_F - E_0)$ в модели [2] и E_F в модели [3]. Для системы $Nd_{2-x}Ce_xCuO_y$ изменение этих величин с увеличением содержания церия качествен-

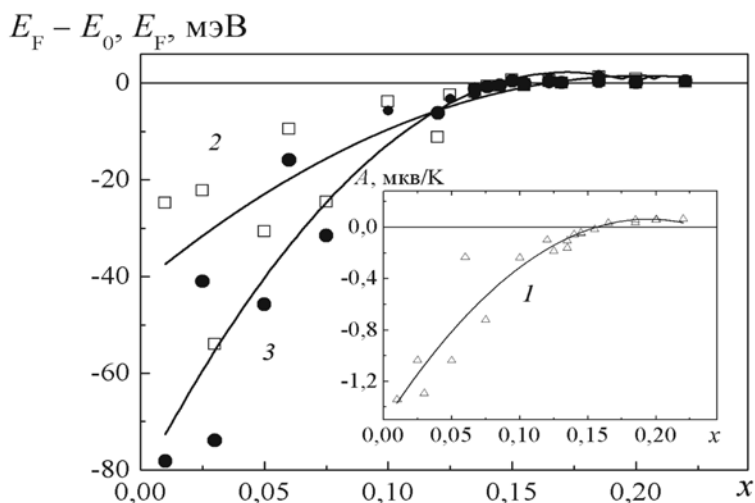


Рис. 2. Зависимости значений модельных параметров, характеризующих концентрацию носителей заряда, от содержания примесей в системе $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$. Значения рассчитаны по моделям [1] (1), [2] (2) и [3] (3)

но аналогично: во всех трех случаях значения указанных параметров возрастают с ростом содержания церия (рис. 2). В области концентраций $x \leq 0,15$ они имеют отрицательные значения, затем (при $x \approx 0,15$) становятся близкими к нулю; а дальнейший рост содержания церия приводит к их очень слабому изменению. Более того, значения уровня Ферми, определенные в рамках моделей узкой зоны и двузонной модели с дополнительным линейным слагаемым, достаточно хорошо совпадают и количественно, хотя модель узкой зоны дает несколько более сильные их изменения с ростом содержания примесей.

Во-вторых, двузонная модель с дополнительным линейным слагаемым и модель узкой зоны содержат еще два параметра со сходным физическим смыслом: Γ и $C = W_\sigma/W_D$. Напомним, что в первой из них величина Γ определяет ширину интервала делокализованных состояний, при этом полная ширина зоны остается неизменной. Во второй модели одновременно изменяются и полная эффективная ширина зоны W_D , и эффективная ширина зоны «по проводимости» W_σ , при этом изменение степени локализации состояний при легировании определяется изменением их отношения, а долю делокализованных состояний характеризует параметр $C = W_\sigma/W_D$.

Поэтому необходимо сравнивать значения параметров Γ и C . Как видно из таблицы, однозначно определить характер концентрационных зависимостей этих параметров не удастся, однако диапазон их изменений ($\Gamma = 10 - 30$ мэВ и $C = 0,15 - 0,35$) является типичным для ВТСП различных систем [4, 5].

Возможные физические причины выявленной модификации параметров нормального состояния в системе $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ подробно описаны в работе [6]. Полученные нами результаты при анализе зависимостей $S(T)$ в рамках различных моделей подтверждают, что все данные как по особенностям поведения коэффициента термоэдс, так и по изменению значений модельных параметров энергетического спектра могут быть объяснены на основе предположения о возникновении в системе $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ при легировании новой узкой проводящей зоны. В основу этого предположения положена идея о формировании некоторого аналога «примесной зоны» внутри мотт-хатбардовской щели (так называемая мидгап-модель (midgap) [11]), привлекавшая разными авторами как экспериментальных, так и теоретических работ при обсуждении генезиса энергетического спектра в ВТСП-материалах (рис. 3).

При низких концентрациях церия

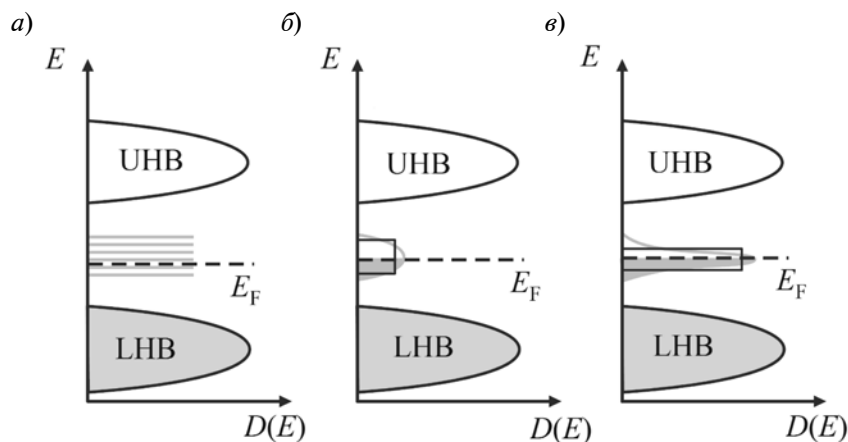


Рис. 3. Схема трансформации энергетического спектра под действием легирования в системе $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ [7]: *a* – $x = 0 - 0,06$ (слабое легирование); *б* – $0,06 < x < 0,15$ (промежуточное); *в* – $x = 0,15 - 0,20$ (сильное). UHB, LHB – верхняя и нижняя хаббардовские подзоны, причем заполненные электронами состояния затухиваны серым тоном; прямоугольники – модельная аппроксимация функции плотности состояний для центральной узкой зоны в рамках модели [3]

($x \leq 0,025$) внутри мотт-хаббардовской щели появляются только отдельные (не перекрывающиеся между собой) мидгап-уровни (см. рис. 3, *a*). Можно предположить, что в этом диапазоне легирования проводимость имеет прыжковый характер. При этом количество электронов, располагающихся на мидгап-уровнях, мало, и уровень Ферми имеет большие отрицательные значения или, что то же самое, концентрация электронов очень мала ($E_F = -(60 - 70)$ мэВ и $(E_F - E_0) = -(40 - 50)$ мэВ по моделям [2, 3], $A = -(1,2 - 1,3)$ по модели [1]). Отметим, что «полупроводниковая» модель проводимости оказывается неправомерной, поскольку изменение значений ширины запрещенной зоны, рассчитанной в рамках модели [1], во всем исследованном диапазоне легирования не демонстрирует наличия какой-либо четкой тенденции (см. таблицу).

С ростом x мидгап-уровни постепенно перекрываются, образуя тем самым мидгап-зону ($x \geq 0,06$), и проводимость приобретает обычный зонный характер (см. рис. 3, *б*). Вот почему, начиная именно с указанных значений x , модель [3] дает хорошее совпадение расчетных и экспериментальных зависимостей $S(T)$. При этом состояния на краях зоны могут быть локализованы

вследствие присущей образцам неодимовой системы неоднородности в распределении атомов церия [12]. При низком уровне легирования уровень Ферми расположен в нижней части зоны, где состояния все еще локализованы; это приводит к большим отрицательным значениям коэффициента термоэдс. Увеличение содержания церия (до $x \leq 0,15$) приводит к последовательному смещению уровня Ферми вверх к середине зоны, т. е. в делокализованную часть мидгап-зоны. В результате при $x \approx 0,15$ ($E_F - E_0$) и $E_F \approx 0$, а значения S минимальны. При дальнейшем увеличении уровня легирования, т. е. в диапазоне $x \approx 0,15 - 0,22$, уровень Ферми пиннируется в середине мидгап-зоны (см. рис. 3, *в*).

Таким образом, в работе были проанализированы экспериментальные зависимости коэффициента термоэдс для системы $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ в рамках трех различных моделей электронного транспорта: двузонной модели Ксина, двузонной модели с дополнительным слагаемым, линейным по температуре, и модели узкой зоны. На основе проведенного сравнительного анализа полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. Двузонная модель Ксина хорошо

описывает зависимости $S(T)$ в системе $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ только до концентраций церия $x = 0,075$; при больших концентрациях наблюдается заметное расхождение расчетных данных с экспериментом в области температур $T = 170 - 300$ К. Двухзонная модель с дополнительным линейным по температуре слагаемым достаточно хорошо описывает зависимости $S(T)$ в диапазонах легирования $x \leq 0,135$ и $0,165 \leq x \leq 0,220$, когда абсолютные значения S достаточно велики. Для образцов с минимальными значениями S ($x \approx 0,145 - 0,155$) достичь удовлетворительного согласия эксперимента и расчета вообще не удастся. Модель узкой зоны хорошо описывает экспериментальные температурные зависимости коэффициента термоэдс для $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$, начиная с $x = 0,060$. Для образцов с минимальным содержанием церия расхождение расчетных и экспериментальных кривых достаточно заметно.

2. Несмотря на существенные различия, рассмотренные модели электронного транспорта содержат ряд параметров, имеющих сходный физический смысл. На основе проведенного анализа выявлены качественно, а в ряде случаев и количественно, одинаковые изменения этих параметров с ростом содержания церия, что позволи-

ло получить надежные данные о характере модификации энергетического спектра $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ под действием легирования.

3. Тенденции в изменении параметров энергетического спектра и системы носителей заряда под действием легирования церием в системе $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ существенно различаются в случаях $x \leq 0,15$ и $x \geq 0,15$ диапазонов легирования. Уровень Ферми резко возрастает при низких концентрациях церия и изменяется незначительно вблизи середины зоны при $x \geq 0,15$; ширина проводящей зоны уменьшается с ростом содержания церия (до $x \approx 0,15$), а затем практически не изменяется.

4. Экспериментальные данные по трансформации зависимостей $S(T)$ с ростом уровня легирования в системе $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$, а также результаты их анализа в рамках различных моделей электронного транспорта могут быть объяснены на основе предположения о формировании в энергетическом спектре данного соединения при легировании новой узкой проводящей зоны внутри мотт-халлардовской щели.

Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для молодых ученых (МК-4608.2012.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Xin, Y.** Thermoelectric power of the thallium-based superconductor $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-\delta}$ [Текст] / Y. Xin, K.W. Wong, C.X. Fan [et al.] // Phys. Rev. B. — 1993. — Vol. 48. — № 1. — P. 557–561.
2. **Forro, L.** Thermoelectric power of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ single crystals with varying oxygen stoichiometry [Текст] / L. Forro, J. Lukatela, B. Keszei // Solid State Commun. — 1990. — Vol. 73. — № 7. — P. 501–505.
3. **Gasumyants, V.E.** The electron transport phenomena in Y-based HTSC's and their analysis on the basis of phenomenological narrow-band theory. The band structure transformation with oxygen content and substitution for Cu [Текст] / V.E. Gasumyants, V.I. Kaidanov, E.V. Vladimirskaia // Physica C. — 1995. — Vol. 248. — № 3-4. — P. 255–275.
4. **Комарова, О.С.** Определение параметров нормального состояния в легированных иттриевых ВТСП на основе анализа коэффициента термоэдс в рамках различных моделей электронного транспорта [Текст] / О.С. Комарова, В.Э. Гасумянц // ФТТ. — 2010. — Т. 52. — Вып. 4. — С. 625–632.
5. **Комарова, О.С.** Модификация параметров энергетического спектра под действием легирования в системе $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ [Текст] / О.С. Комарова, О.А. Мартынова, П.В. Шорохов, В.Э. Гасумянц // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. — 2011. — № 2 (122). — С. 34–41.
6. **Мартынова, О.А.** Механизм формирования и модификации энергетического спектра в системе $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ под действием легирования церием [Текст] / О.А. Мартынова, В.Э. Гасумянц // ФТТ. — 2013. — Т. 55. — Вып. 2. — С. 219–226.
7. **Комарова, О.С.** Модификация кинетических коэффициентов под действием легирования кальцием в системе $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{1,5}\text{La}_{0,5}\text{Cu}_3\text{O}_y$ [Текст] / О.С. Комарова, О.А. Мартынова,



Н.В. Агеев, В.Э. Гасумянц // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. – 2009. – № 1 (73). – С. 71–76.

8. **Hagen, S.J.** In-plane transport properties of $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ [Text] / S.J. Hagen, X. Xu, J.L. Peng [et al.] // Physica C. – 1991. – Vol. 185–189. – P. 1275–1276.

9. **Mori, N.** Thermoelectric power and resistivity in $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ system [Текст] / N. Mori, T. Kameyama, H. Enomoto [et al.] // J. Alloys and Compounds. – 2006. – Vol. 408–412. – P. 1222–1225.

10. **Wang, C.H.** Influence of doping level on the Hall coefficient and on the thermoelectric power in $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ [Text] / C.H. Wang, G.Y. Wang, T. Wu [и др.] // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 72. – P. 132506 (4 p.).

11. **Fisher, D.S.** Midgap states in doped Mott insulators in infinite dimensions [Text] / D.S. Fisher, G. Kotliar, G. Moeller // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 52. – P. 17112–17118.

12. **Lim, K.H.** Thermopower of $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ [Text] / K.H. Lim, M.-Y. Cho // J. Korean Phys. Soc. – 1998. – Vol. 33. – P. 710–713.

REFERENCES

1. **Xin Y., Wong K.W., Fan C.X. et al.** Thermoelectric power of the thallium-based superconductor $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-\delta}$. Phys. Rev. B. – 1993. – Vol. 48. – № 1. – P. 557–561.

2. **Forro L., Lukatela J., Keszei B.** Thermoelectric power of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ single crystals with varying oxygen stoichiometry. Solid State Commun, 1990. – Vol. 73. – № 7. – P. 501–505.

3. **Gasumyants V.E., Kaidanov V.I., Vladimirovskaya E.V.** The electron transport phenomena in Y-based HTSC's and their analysis on the basis of phenomenological narrow-band theory. The band structure transformation with oxygen content and substitution for Cu. Physica C, 1995. – Vol. 248. – № 3-4. – P. 255–275.

4. **Komarova O.S., Gasumyants V.E.** Opredele-nie parametrov normal'nogo sostojaniya v legirovannyh ittrievyyh VTSP na osnove analiza koeficienta termoedys v ramkah razlichnyh modelej jelektron-nogo transporta. Physics of the Solid State, 2010. –Т. 52. –Vyp. 4. –S. 625–632. (rus)

5. **Komarova O.S., Martynova O.A., Shorokhov P.V., Gasumyants V.E.** Modification of the energy spectrum parameters under doping in the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ system. St.-Petersburg State Polytechnical University Journal: Physics and mathematics, 2011. – № 2 (122). – S. 34–41. (rus)

6. **Martynova O.A., Gasumyants V.E.** Mekha-

nizm formirovaniia i modifikatsii energeticheskogo spektra v sisteme $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ pod deistviem legirovaniia tseriem. Physics of the Solid State, 2013. –Т. 55. – Vyp. 2. – S. 219–226. (rus)

7. **Komarova O.S., Martynova O.A., Ageev N.V., Gasumyants V.E.** Modification of the transport coefficients under calcium doping in the $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$ system. St.-Petersburg State Polytechnical University Journal: Physics and mathematics, 2009. –Т. 1 (73). – S. 71–76. (rus)

8. **Hagen S.J., Xu X., Peng J.L. et al.** In-plane transport properties of $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. Physica C. – 1991. – Vol. 185–189. –P. 1275–1276.

9. **Mori N., Kameyama T., Enomoto H. et al.** Thermoelectric power and resistivity in $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ system. J. Alloys and Compounds, 2006. –Vol. 408–412. –P. 1222–1225.

10. **Wang C.H., Wang G.Y., Wu T. et al.** Influence of doping level on the Hall coefficient and on the thermoelectric power in $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$. Phys. Rev. B, 2005. – Vol. 72. –132506 p. (4 p.).

11. **Fisher D.S., Kotliar G., Moeller G.** Mid-gap states in doped Mott insulators in infinite dimensions. Phys. Rev. B, 1995. – Vol. 52. – P. 17112–17118.

12. **Lim K.H., Cho M.-Y.** Thermopower of $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$. J. Korean Phys. Soc, 1998. – Vol. 33. – P. 710–713.

КОМАРОВА Ольга Сергеевна – аспирантка кафедры физики полупроводников и нанозлектроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
olik-komarik@rambler.ru

МАРТЫНОВА Ольга Александровна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики полупроводников и нанозлектроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
olya218@yandex.ru

ГАСУМЯНЦ Виталий Эдуардович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
vgas@rphf.spbstu.ru