

# ЗОННАЯ СТРУКТУРА КУПРАТНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ $n$ -ТИПА С $T'(T)$ -СТРУКТУРОЙ ПРИ УЧЕТЕ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ

В. А. Гавричков\*, С. Г. Овчинников\*\*

Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 6 июня 2003 г.

Рассчитана спектральная плотность, дисперсионные соотношения и положение уровня Ферми для  $n$ -допированных составов на основе NCO и LCO в рамках обобщенного метода сильной связи. В отличие от LCO диэлектрическая щель в NCO носит непрямой характер. В обоих соединениях мы наблюдаем виртуальный уровень как на дне зоны проводимости, так и на потолке валентной зоны. Однако, если в LCO его положение соответствует самому дну зоны проводимости, то в NCO уровень располагается выше дна на 0.1–0.2 эВ. Как следствие, с ростом концентрации допирующей компоненты мы обнаружили пиннинг уровня Ферми в  $n$ -LCO и воспроизвели его отсутствие в NCCO при малых значениях допирования. Также обнаружена неустойчивость обоих составов в узком интервале концентраций относительно неоднородного распределения зарядовой плотности и обсуждена связь фазовой диаграммы для NCCO с рассчитанной электронной структурой.

PACS: 74.25.Jb, 71.18.+y, 79.60.-i

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Сверхпроводящие купраты  $n$ -типа  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  (NCCO),  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  (PCCO) обладают рядом особенностей по сравнению с купратами  $p$ -типа. В их кристаллической структуре слои редкоземельных элементов и кислорода смещены относительно  $\text{CuO}_2$  так, что нет ближайшего соседа апического кислорода для меди вдоль  $c$ -оси, т.е. структурным элементом  $\text{CuO}_2$ -слоя является плоский  $\text{CuO}_4$ -кластер, в отличие от  $\text{CuO}_6$ -октаэдра для  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO). Фазовая диаграмма NCCO существенно отличается от фазовой диаграммы LSCO (рис. 1). Исходный недопированный состав  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  (NCO) является антиферромагнетиком (АФМ) и диэлектриком. Допирование электронами довольно слабо подавляет АФМ-состояние [1], что обусловлено механизмом диамагнитного разбавления [2]. Сверхпроводящее состояние примыкает к АФМ-фазе и существует в узком диапазоне концентраций  $x_{\min} < x < x_{\max}$ ,  $x_{\min} = 0.14$ ,  $x_{\max} = 0.17$ .

\*E-mail: gav@iph.krasn.ru

\*\*E-mail: sgo@iph.krasn.ru

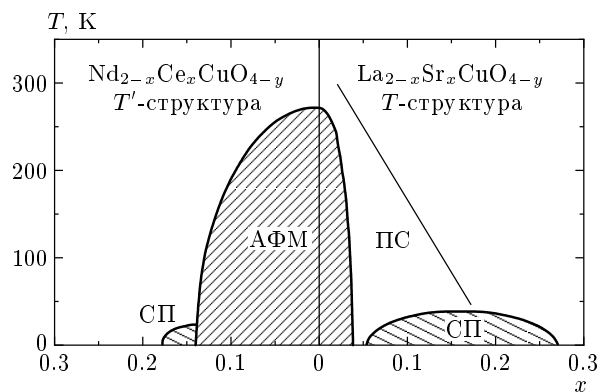


Рис. 1. Фазовая диаграмма для соединений LSCO и NCCO. Области составов: СП — сверхпроводящая, ПС — с псевдощелью, АФМ — диэлектрическая в антиферромагнитном состоянии

В нормальном состоянии электропроводность NCCO описывается ферми-жидкостной квадратичной зависимостью от температуры [3], в отличие от линейной для дырочных ВТСП [4]. Методами фотоэлектронной спектроскопии с угловым разре-

шением (ARPES) для NCCO было показано [5], что диэлектрическая щель в этом соединении не является прямой. Минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны принадлежат различным точкам зоны Бриллюэна: соответственно  $\mathbf{k} = (\pi, 0)$  и  $\mathbf{k} = (\pi/2, \pi/2)$ . При этом дисперсионные соотношения в NCCO для потолка валентной зоны остаются практически аналогичными соотношениям для LSCO. С помощью ARPES было обнаружено также появление внутрищелевых состояний при допировании как электронами NCCO, так и дырками в LSCO [5]. В отличие от LSCO, где имеет место пиннинг химического потенциала при малых  $x$ , концентрационная зависимость химического потенциала в NCCO более сложная [6].

Для NCCO есть еще одно важное отличие от LSCO, связанное с возможной ролью  $f$ -электронов Nd в формировании состояния тяжелых фермионов при низких температурах [7]. Однако, во-первых, к настоящему времени не существует однозначного экспериментального подтверждения [8] такого состояния и объяснения большой величины коэффициента  $\gamma$  в линейной зависимости теплоемкости,  $c = \gamma T$ , где  $\gamma \approx 4J/k^2$  для  $x > 0.15$  [9]. Во-вторых, для малого уровня допирования,  $0.05 \leq x < 0.14$ , величина  $\gamma$  на порядок меньше,  $0.3J/k^2$  [9], откуда можно сделать вывод о том, что если даже в NCCO имеет место состояние тяжелых фермионов нового типа, то из-за малой константы спин-спиновой связи Nd–Cu эти эффекты проявляются при более высоких концентрациях. Поскольку мы ограничиваемся в настоящей статье малым уровнем допирования, при  $x < 0.15$  красивая физика тяжелых фермионов [7] остается вне рамок нашего рассмотрения.

Исследование электронной структуры недопированных и слабодопированных электронами соединений NCO и  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (LCO) является целью настоящей работы. При этом будут использованы те же методы расчета с учетом сильных электронных корреляций (СЭК), которые ранее использовались нами для исследования дырочных купратов.

Необходимо отметить, что СЭК являются принципиально важными и должны адекватно учитываться. Действительно, одноэлектронные зонные расчеты приводят к основному состоянию LCO и NCO в виде металла с наполовину заполненной зоной, что противоречит эксперименту. В то же время простейшие модели СЭК типа модели Хаббарда слишком упрощены и степень их применимости для описания зонной структуры конкретного вещества *a priori* неизвестна. Наш опыт исследования электронной структуры ВТСП-купратов с уче-

том СЭК показал [10–12], что наиболее адекватной при энергиях возбуждений до 3 эВ в глубь валентной зоны и зоны проводимости является многозонная  $p$ - $d$ -модель [13], учитывающая две  $d$ -орбитали меди,  $d_{x^2-y^2} \equiv d_x$  и  $d_{3z^2-r^2} \equiv d_z$ . Для расчета зонной структуры квазичастиц с учетом СЭК мы воспользуемся обобщенным методом сильной связи (ОМСС) [14], в котором на первом этапе делается точная диагонализация многоэлектронного гамильтониана внутри ячейки, находятся многоэлектронные молекулярные орбитали и строятся  $X$ -операторы Хаббарда, а на втором этапе в рамках теории возмущений учитываются межъядерные перескоки и рассчитывается зонная структура кристалла. Конкретные примеры расчетов этим методом для дырочных купратов приведены в работах [11, 12, 15].

В настоящей работе рассчитана спектральная плотность и дисперсия зоны проводимости в недопированных и слабодопированных электронами соединениях: NCCO со структурой  $T'$ ,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$   $n$ -типа ( $n$ -LCO) со структурой  $T$  в рамках ОМСС. Здесь мы демонстрируем, что на дне зоны проводимости соединений LCO и NCO, так же как на потолке валентной зоны [11], имеется специфический для систем с СЭК виртуальный уровень, однако его местоположение в этих соединениях различно. Обнаруженная асимметрия приводит также к различным зависимостям уровня Ферми от концентрации в NCCO и  $n$ -LCO. Характер дисперсии валентной зоны остается практически идентичным в соединениях обоих типов. Все результаты, касающиеся  $n$ -LCO, не имеют экспериментальных аналогов и носят предсказательный характер, так как до сих пор не существует материалов  $n$ -LCO со структурой  $T$ . В частности, сверхпроводящие составы  $n$ -типа  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ , полученные в [16], имели  $T'$ -структуру. Несмотря на это, имеется возможность инвертировать LCO  $p$ -типа за счет эффекта поля, аналогично тому, как это происходит в полевом транзисторе, где приложение положительного напряжения к затвору образует инверсионный слой в полупроводнике  $p$ -типа у границы с затвором, поэтому теоретическое исследование электронной структуры  $n$ -LCO с  $T$ -структурой представляет интерес.

В разд. 2 обсуждаются основные изменения в ОМСС для купратов  $n$ -типа и приводятся исходные формулы для дисперсионных соотношений и спектральной плотности. В разд. 3 исследуются дисперсионные зависимости для зоны проводимости в NCCO и сравниваются с аналогичными зависимо-

стями для  $n$ -ЛСО, а также с экспериментально наблюдаемыми. В разд. 4 вычисляются парциальные вклады от различных орбиталей в спектральную плотность зоны проводимости и исследуется плотность состояний на дне зоны проводимости в обоих соединениях. В разд. 5 определяется местоположение уровня Ферми в НССО при различных концентрациях допирующей компоненты. Здесь же исследуется неустойчивость состояния с однородным распределением зарядовой плотности; в разд. 6 кратко суммируются все результаты нашего расчета.

## 2. ДИСПЕРСИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ И СПЕКТРАЛЬНАЯ ПЛОТНОСТЬ КВАЗИЧАСТИЧНЫХ СОСТОЯНИЙ В НССО И $n$ -ЛСО

В обобщенном методе сильной связи гамильтониан  $\text{CuO}_2$ -слоя может быть записан в виде

$$H = \sum_{i\lambda\sigma} \varepsilon_i^\lambda a_{i\lambda\sigma}^\dagger a_{i\lambda\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\lambda_1\lambda_2\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4} V_{ij}^{\lambda_1\lambda_2} a_{i\lambda_1\sigma_1}^\dagger a_{i\lambda_1\sigma_3} a_{i\lambda_2\sigma_2}^\dagger a_{i\lambda_2\sigma_4} + \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\lambda_2\lambda_2\sigma} t_{ij}^{\lambda_1\lambda_2} a_{i\lambda_1\sigma}^\dagger a_{j\lambda_2\sigma}. \quad (1)$$

Здесь  $a_{i\lambda\sigma}$  — оператор уничтожения дырки в состоянии Ванье на узле  $i$  (медь или кислород), орбитали  $\lambda$  и со спином  $\sigma$ . Учитывались две орбитали меди ( $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$ ) и две  $p_x/y^-$ ,  $p_z$ -орбитали на каждом узле кислорода, образующие  $\sigma$ -связи с перечисленными орбиталями меди. Среди кулоновских матричных элементов можно выделить следующие:  $U_d$  ( $U_p$ ) — внутриатомные хаббардовские для отталкивания на одной орбитали меди (кислорода) с противоположными спинами,  $V_d$  ( $V_p$ ) — межорбитальные кулоновские и  $J_d$  ( $J_p$ ) — обменные матричные элементы, а также межатомные параметры кулоновского отталкивания  $V_{pd}$ , которые для простоты считаем одинаковыми для всех орбиталей. Последний член в (1) описывает межатомные перескоки медь–кислород с параметрами  $t_{pd}^{x^2-y^2,x/y} \equiv t_{pd}$  и  $t_{pd}^{z^2,x} = t_{pd}/\sqrt{3}$  и кислород–кислород с параметром  $t_{pp}^{x,y} \equiv t_{pp}$ . Обозначим энергию переноса заряда  $\Delta_{pd} = \varepsilon_p - \varepsilon_{d_{x^2-y^2}}$  и энергию расщепления  $d$ -уровня в одноосной компоненте кристаллического поля  $\Delta_d = \varepsilon_{d_{z^2}} - \varepsilon_{d_{x^2-y^2}}$ . Из шести ионов  $\text{O}^{2-}$  два апических кислорода расположены по оси  $c$  в  $T$ -структуре состава ЛСО. Эффекты последних контролируются в расчете двумя параметрами:  $t'_{pd}$  и

$t'_{pp}$  — интегралами перескока с меди и плоскостного кислорода на апический кислород.

В обобщенном методе сильной связи зонная структура квазичастиц с учетом эффектов сильных электронных корреляций рассчитывается в два этапа, на первом решетка  $\text{CuO}_2$ -слоя разбивается на множество элементарных ячеек, гамильтониан внутри ячейки точно диагонализуются. Вместе с выбором  $\text{CuO}_6$ -кластера в качестве элементарной ячейки решалась дополнительная задача о построении функций Ванье симметрии  $b_{1g}$  и  $a_{1g}$  на исходных кислородных орбиталях [11, 12]. Полученные в результате диагонализации гамильтониана ячейки  $H_0$  многоэлектронные молекулярные орбитали  $|n, p\rangle$  (где  $n = 0, 1, 2, \dots$  — число дырок в ячейке,  $p$  обозначает совокупность остальных орбитальных и спиновых индексов) используются для построения операторов Хаббарда данной ячейки  $X^m = |n+1, p\rangle \langle n, q|$  и одноэлектронных операторов  $a_{f\lambda\sigma} = \sum_m \gamma_{\lambda\sigma}(m) X_{f\sigma}^m$ . Здесь зонный индекс квазичастиц  $m$  нумерует одноэлектронные возбуждения из начального состояния  $|n, q\rangle$  в конечное  $|n+1, p\rangle$  [17].

Известно, что, в отличие от ЛСО, в НСО элементы кислорода и редкоземельных элементов образуют свои отдельные плоскости в окружении  $\text{CuO}_2$ -плоскости, причем ближайшей к  $\text{CuO}_2$ -плоскости оказывается плоскость с редкоземельным элементом. Оба параметра в этой ситуации должны быть близки к нулю,  $t'_{pd} = 0$  и  $t'_{pp} = 0$ . Дополнительные изменения в остальных параметрах заранее не проводились и параметры брались из расчета электронной структуры купратов  $p$ -типа [11]. Таким образом, исходные параметры нашего гамильтониана следующие:

$$\varepsilon_{d_x} = 0, \quad \varepsilon_{d_z} = 2 \text{ эВ}, \quad \varepsilon_p = 1.6 \text{ эВ}, \quad \varepsilon_{p_z} = 0.5 \text{ эВ}, \\ t_{pp} = 0.46 \text{ эВ}, \quad t'_{pp} = 0 \text{ эВ}, \quad t'_{pd} = 0, \quad U_d = 9 \text{ эВ}, \\ U_p = 4 \text{ эВ}, \quad V_{pd} = 1.5 \text{ эВ}, \quad J_d = 1 \text{ эВ}.$$

В обобщенном методе сильной связи дисперсионные соотношения и спектральная плотность могут быть записаны в виде [11]

$$\left\| \frac{(E - \Omega_m^G) \delta_{mn}}{F_\sigma^G(m)} - 2 \sum_{\lambda\lambda'} \gamma_{\lambda\sigma}^*(m) T_{\lambda\lambda'}^{PG}(\mathbf{k}) \gamma_{\lambda'\sigma}(n) \right\| = 0, \quad (2)$$

$$A_\sigma(\mathbf{k}, E) = \left( -\frac{1}{\pi} \right) \sum_\lambda \text{Im}(G_{k\sigma}^{\lambda\lambda}) = \left( -\frac{1}{\pi} \right) \times \\ \times \sum_{\lambda mn} \gamma_{\lambda\sigma}(m) \gamma_{\lambda\sigma}^+(n) \text{Im}(D_{k\sigma}^{mn}(AA) + D_{k\sigma}^{mn}(BB)), \quad (3)$$

где

$$G_{k\sigma}^{\lambda\lambda'} = \langle\langle a_{k\lambda\sigma} | a_{k\lambda'\sigma}^\dagger \rangle\rangle_E = \sum_{mn} \gamma_{\lambda\sigma}(m) \gamma_{\lambda'\sigma}^\dagger(n) D_{k\sigma}^{mn}, \quad (4)$$

$$\hat{D}_{k\sigma} = \begin{pmatrix} \hat{D}_{k\sigma}(AA) & \hat{D}_{k\sigma}(AB) \\ \hat{D}_{k\sigma}(BA) & \hat{D}_{k\sigma}(BB) \end{pmatrix}, \quad (5)$$

$$D_{k\sigma}^{mn}(AB) = \langle\langle X_{k\sigma}^m | Y_{k\sigma}^n \rangle\rangle_E,$$

индексы « $P$ » и « $G$ » пробегает по  $A$ - и  $B$ -подрешеткам АФМ-состояния. Уравнения (2) и (3) были по-

лучены в АФМ-фазе [11, 12] с помощью уравнений движения для функции Грина (5) в приближении Хаббард I для межъячеечных перескоков. Элементы матрицы «сильной связи»

$$T_{\lambda\lambda'}^{AA}(k) = T_{\lambda\lambda'}^{BB}(k) = \frac{2}{N} \sum_{R_1} T_{\lambda\lambda'}^{AA}(\mathbf{R}_1) e^{ikR_1},$$

$$T_{\lambda\lambda'}^{AB}(k) = T_{\lambda\lambda'}^{BA}(k) = \frac{2}{N} \sum_{R_2} T_{\lambda\lambda'}^{AB}(\mathbf{R}_2) e^{ikR_2}$$

на пятиорбитальном  $d_x, d_z, b, a, p_z$ -базисе выглядят следующим образом:

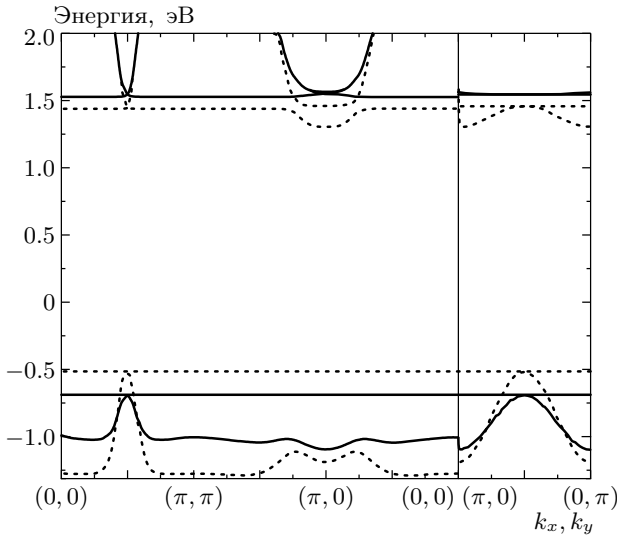
$$T_{\lambda\lambda'}(\mathbf{R}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -2t_{pd}\mu_{ij} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2t_{pd}\xi_{ij}}{\sqrt{3}} & \frac{2t_{pd}\lambda_{ij}}{\sqrt{3}} & 0 \\ -2t_{pd}\mu_{ij} & \frac{2t_{pd}\xi_{ij}}{\sqrt{3}} & -2t_{pp}\nu_{ij} & 2t_{pp}\chi_{ij} & -2t'_{pp}\xi_{ij} \\ 0 & \frac{2t_{pd}\lambda_{ij}}{\sqrt{3}} & 2t_{pp}\chi_{ij} & 2t_{pp}\nu_{ij} & -2t'_{pp}\lambda_{ij} \\ 0 & 0 & -2t'_{pp}\xi_{ij} & -2t'_{pp}\lambda_{ij} & 0 \end{pmatrix}, \quad (6)$$

где коэффициенты  $\mu_{ij}, \xi_{ij}, \lambda_{ij}, \nu_{ij}, \chi_{ij}$  приведены в [11]. Уравнение (2) является аналогом дисперсионного уравнения в методе сильной связи, отличаясь от него двумя моментами. Во-первых, квазичастичные энергии вычисляются в виде  $\Omega_m^G = \varepsilon_{2qG} - \varepsilon_{1pG}$  — резонансов между многочастичными состояниями из разных секторов конфигурационного пространства. Во-вторых, фактор заполнения  $F_\sigma^G(m) = \langle X_{f_G\sigma}^{pp} \rangle + \langle X_{f_G\sigma}^{qq} \rangle$  приводит к концентрационной зависимости как дисперсии, так и амплитуды спектральной плотности (3). Квазичастичные состояния с различными  $m$  могут перекрываться и взаимодействовать, как это имеет место для синглетных и триплетных двухдырочных состояний в купратах  $p$ -типа [11, 12].

### 3. ДИСПЕРСИЯ ЗОН

На рис. 2 приведена дисперсия зон для  $n$ -LCO и NCCO при концентрации допирующей  $n$ -компоненты  $x = 0.03$  в АФМ-фазе. Расчет воспроизводит дисперсию только в непосредственной окрестности диэлектрической щели. Этого достаточно, чтобы проанализировать спектр квазичастиц, действовавших в сверхпроводящем состоянии.

Дно зоны проводимости формируется за счет дисперсии локального состояния с энергией  $\Omega_c = E(1, {}^2b_{1g}) - E(0, a_{1g})$ , а потолок валентной зоны формируется возбуждениями с участием двухдырочного синглета  $\Omega_\nu = E(2, {}^1A_{1g}) - E(1, {}^2b_{1g})$  и триплета  $\Omega_\nu^1 = E(2, {}^3B_{1g}) - E(1, {}^2b_{1g})$  (рис. 3). В обоих соединениях на дне зоны проводимости наблюдается виртуальный уровень. Природа уровня аналогична природе соответствующего уровня на потолке валентной зоны (рис. 3) [11]. А именно, имеются два типа квазичастиц, отвечающих возможным переходам  $\Omega_c$  и  $\Omega_\nu$ . Поскольку одной из квазичастиц в недопированном случае соответствует переход между пустыми состояниями, последний дает нулевой вклад в дисперсию и спектральную плотность. В однодырочном секторе конфигурационного пространства пустым состоянием является одна из компонент спинового дублета в каждой из подрешеток неелевского АФМ-состояния  $\text{CuO}_2$ -слоя. Вакуумный сектор соответствует синглетному  $a_{1g}$ -состоянию полностью заполненной  $p^6d^{10}$ -оболочки. Существование двух синглетных состояний в вакуумном и двухдырочном секторах (рис. 3) является основной причиной наличия бездисперсного виртуального уровня не только на потолке валентной зоны, но и на дне зоны проводимости в  $n$ -LCO и NCCO.



**Рис. 2.** Дисперсионные зависимости для *n*-LCO (сплошная линия) и NCCO (пунктирная линия). Уровень допирования  $x = 0.03$

Дисперсия зоны проводимости в *n*-LCO вычислена при значениях параметров, полученных при исследовании электронной структуры купратов *p*-типа. Простое сравнение спектров для *n*-LCO и NCCO на рис. 2 свидетельствует, что вырождение спектра в точке  $X = (\pi, 0)$  для LCO является случайным. И наоборот, пересечение двух зон проводимости — широкой и зоны состояний виртуального уровня — в точке  $M = (\pi/2, \pi/2)$  обусловлено симметрией  $\text{CuO}_2$ -слоя и не зависит от значений параметров, использованных в расчете.

С ростом допирования широкая зона и зона состояний виртуального уровня ведут себя различным образом [11, 15]. Широкие зоны остаются практически без изменения, и в дальнейшем будем называть их жесткими по аналогии с моделью жесткой зоны. Спектральная плотность и дисперсия для зон состояний виртуального уровня растут с увеличением степени допирования, поэтому будем называть их «примесными» зонами. Кавычки уместны (далее для простоты опущены), так как к истинному локальному потенциалу примеси эти состояния не имеют отношения.

Перенос квазичастиц в валентной зоне и зоне проводимости осуществляется с различными эффективными интегралами переноса. Поэтому мы наблюдаем различные дисперсионные зависимости для различных зон. Действительно, расчеты дают  $t'_{c,b.}/t_{c,b.} = -0.05$ ,  $t'_{\nu,b.}/t_{\nu,b.} = -0.14$  для NCO и  $t'_{c,b.}/t_{c,b.} = 0.05$ ,  $t'_{\nu,b.}/t_{\nu,b.} = -0.085$  для LCO, где  $t_{c,b.}$

( $t'_{c,b.}$ ) и  $t_{\nu,b.}$  ( $t'_{\nu,b.}$ ) — эффективные интегралы переноса между ближайшими (вторыми) соседями соответственно для зоны проводимости и валентной зоны. Самым значительным изменением при переходе от LCO к NCO является формирование не прямой диэлектрической щели за счет образования нового минимума в точке  $X$  зоны проводимости. Как показали расчеты, появление прямой щели сопровождается также сменой знака в отношении  $t'_{c,b.}/t_{c,b.}$ . Имеются умеренные изменения в валентной зоне, однако они не приводят к качественным различиям в дисперсионных зависимостях *n*- и *p*-материалов.

Для воспроизведения дисперсии на дне зоны проводимости в NCCO мы вынуждены были изменить исходные параметры:

$$\varepsilon_{d_x} = 0.2 \text{ эВ}, \quad \varepsilon_{d_z} = 2 \text{ эВ}, \quad \varepsilon_p = 1.6 \text{ эВ},$$

$$\varepsilon_{p_z} = 0.5 \text{ эВ}, \quad t_{pp} = 0.56 \text{ эВ}, \quad t'_{pp} = 0.1 \text{ эВ},$$

$$t'_{pd} = 0, \quad U_d = 9 \text{ эВ}, \quad U_p = 4 \text{ эВ},$$

$$V_{pd} = 1.5 \text{ эВ}, \quad J_d = 1 \text{ эВ}.$$

Таким образом, при вычислении дисперсии в NCCO основные изменения коснулись величин  $t'_{pd}$ ,  $t'_{pp}$  и в меньшей степени  $\Delta_{pd}$  и  $t_{pp}$ . Меньшее значение  $\Delta_{pd}$  соответствует меньшей величине диэлектрической щели в NCO,  $E_g = 1.6$  эВ. В свою очередь, меньшее значение  $t_{pp}$  в LCO соответствует наличию орторомбических искажений в системе  $\text{CuO}_6$ -октаэдров. Небольшое увеличение  $t_{pp}$  в NCCO, как следствие, приводит к минимуму зоны проводимости в точке  $X$  при малых концентрациях электронов. В совокупности, изменения именно этих параметров качественно модифицировали диэлектрическую щель и придали ей не прямой характер в NCO.

Среди известных материалов на основе *n*-LCO с *T*-структурой рассчитанную дисперсию можно было бы наблюдать в составах  $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$  [1], так как  $\text{Zn}^{2+}$  имеет полностью заполненную оболочку  $d^{10}$ , что формально соответствует заполнению вакуумного сектора, как и в материале *n*-типа: NCCO. Однако в действительности примесь цинка приводит к сильносвязанному носителю и к нарушению трансляционной инвариантности по спиновой решетке. Вероятно, из-за сильных примесных эффектов фотоэмиссионные измерения на  $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ , аналогичные проведенным на соединениях NCCO [5], невозможны.

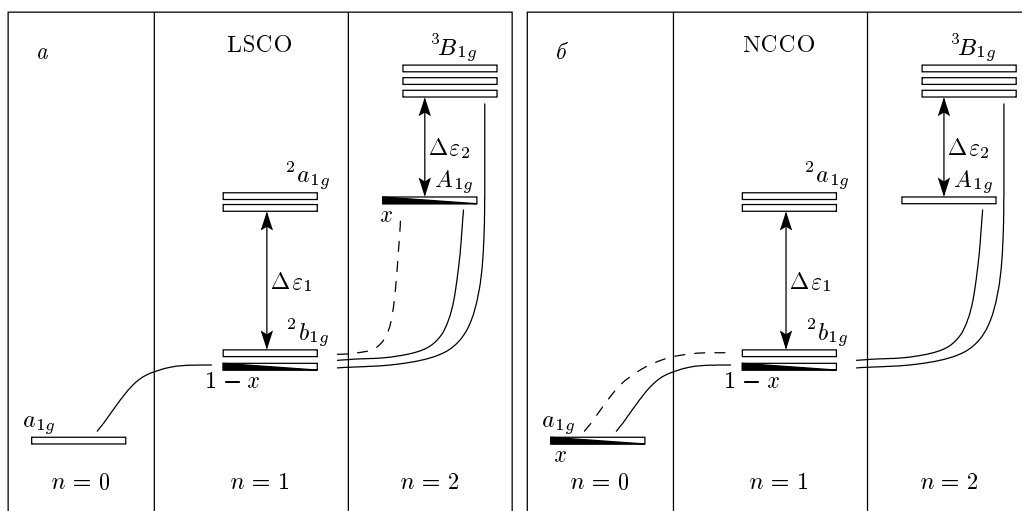


Рис. 3. Схема конфигурационного пространства для LSCO и NCCO. Сплошные линии соответствуют квазичастичным переходам, формирующим жесткие зоны, штриховые — примесным зонам

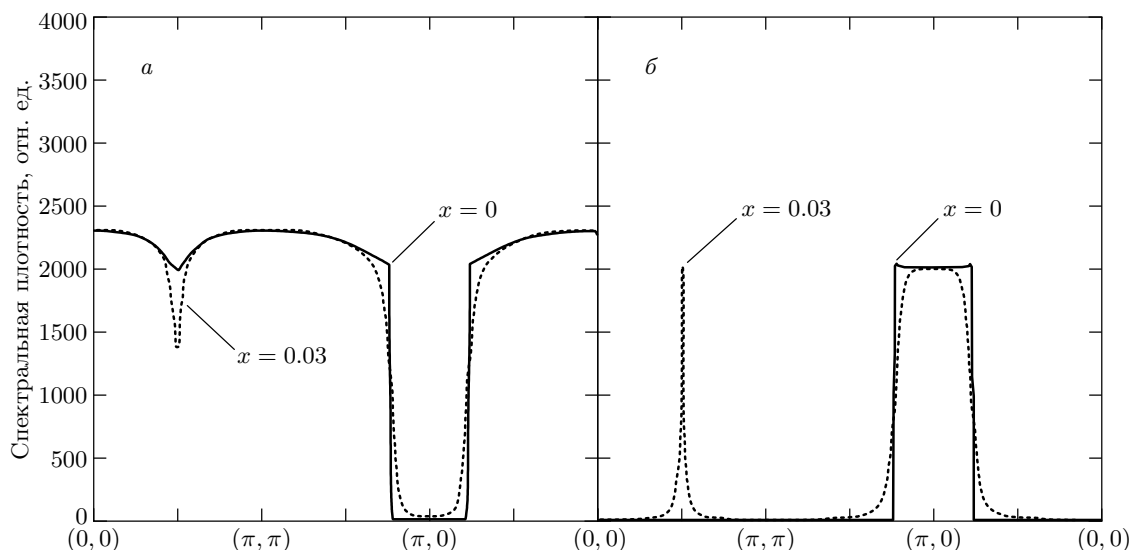


Рис. 4. Спектральная плотность квазичастичных состояний вдоль симметричных направлений зоны Бриллюэна для NCCO: *a* — для жесткой зоны проводимости; *б* — для зоны состояний виртуального уровня

#### 4. ПАРЦИАЛЬНЫЕ ВКЛАДЫ В СПЕКТРАЛЬНУЮ ПЛОТНОСТЬ

Мы рассчитали спектральную плотность  $A(\mathbf{k}, E)$  для жесткой зоны проводимости и примесной зоны в NCCO (рис. 4) при малой концентрации допирующей компоненты  $x = 0.03$ . Спектральная плотность характеризуется двумя пиками, соответствующими жесткой и примесной зонам. На рис. 4 показаны зависимости амплитуд пиков для жесткой (*a*) и примесной (*б*) зон вдоль симметричных направлений зоны Бриллюэна. На рис. 5*б* видно, как виртуальный

уровень с нулевым спектральным весом при  $x = 0$  трансформируется в примесную зону со спектральным весом порядка  $x$ . Заброс триплетных состояний в зону проводимости мал и это еще один источник асимметрии состояний носителей  $p$ - и  $n$ -типов. Аналогичные зависимости для зоны проводимости в  $n$ -LCO приведены на рис. 5. Однако эти результаты невозможно сопоставить с экспериментальными данными из-за отсутствия соединений  $n$ -типа на основе LCO с  $T$ -структурой.

Как следует из расчета плотности состояний,

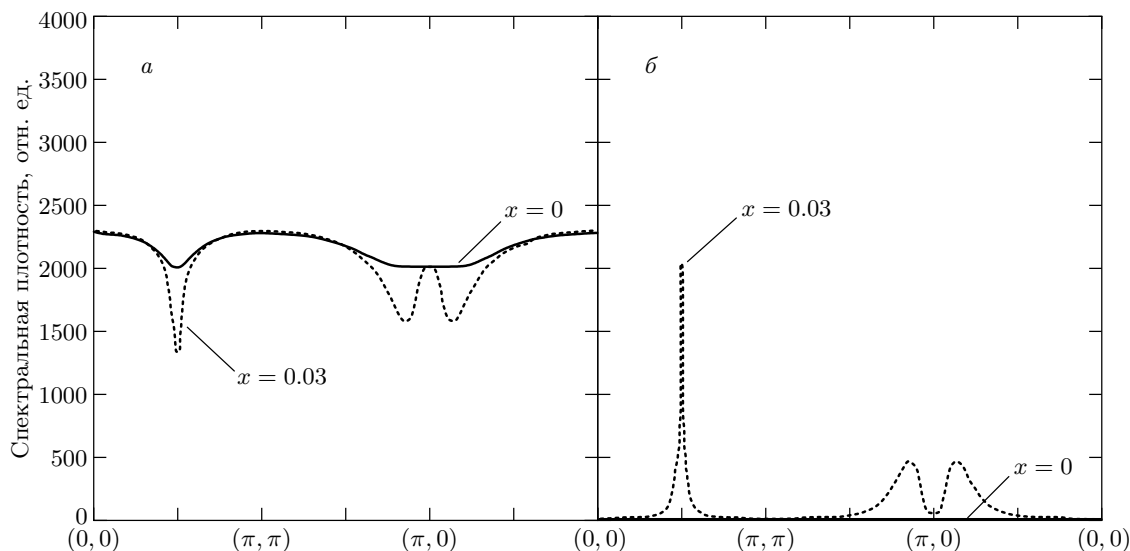


Рис. 5. Спектральная плотность квазичастичных состояний вдоль симметричных направлений зоны Бриллюэна для *n*-LCO: *a* — для жесткой зоны проводимости; *б* — для примесной зоны

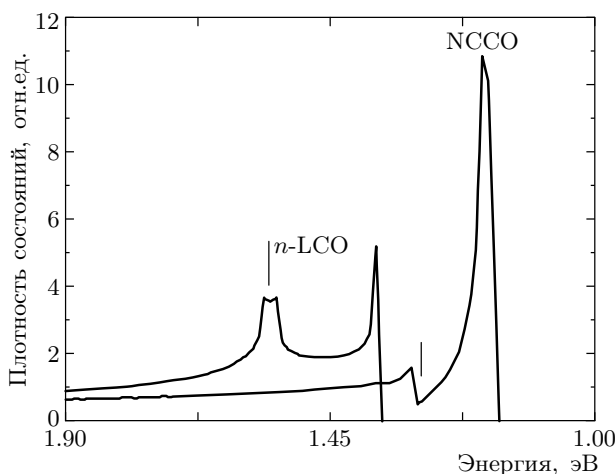


Рис. 6. Плотность состояний на дне зоны проводимости для NCCO и *n*-LCO. Вертикальной линией обозначена область с пониженной плотностью состояний — псевдощель

между примесной и жесткой зонами (рис. 6) имеется область с пониженной плотностью — псевдощель, обращающаяся в нуль в точке  $\bar{M} = (\pi/2, \pi/2)$  (рис. 2). Поэтому переход уровня Ферми из жесткой в примесную зону может сопровождаться уменьшением плотности состояний на нем. Сама псевдощель имеет магнитную природу, так как в ПМ-фазе отсутствует. В силу специфики самого спектра псевдощель более выражена в плотности состояний в NCCO.

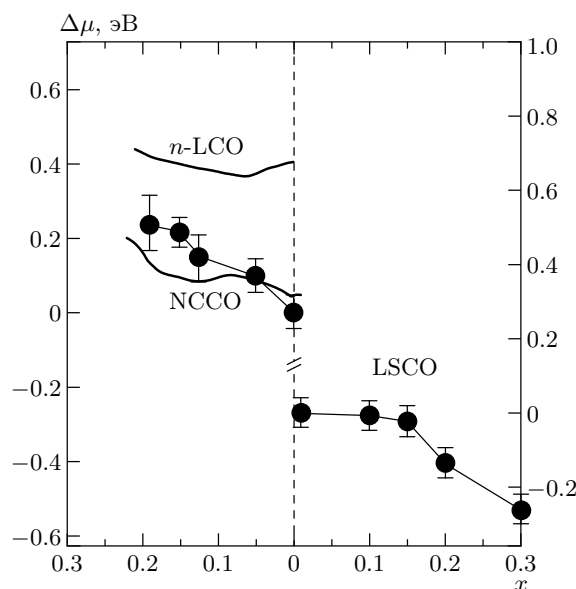
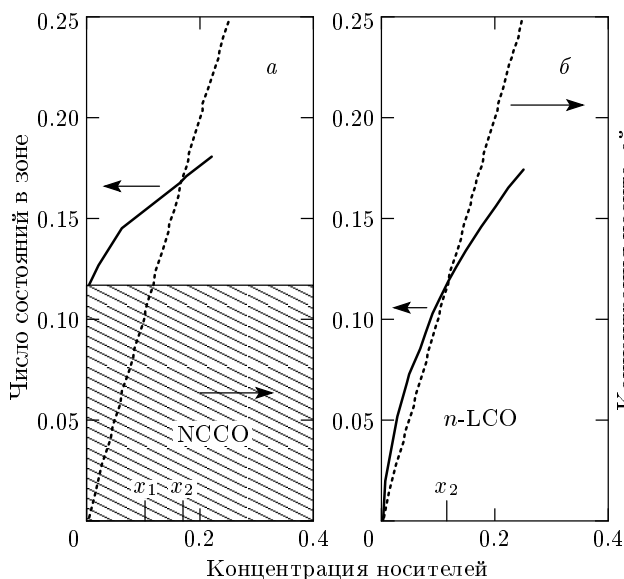


Рис. 7. Зависимость сдвига химического потенциала  $\Delta\mu(x)$  от концентрации допирующей *n*-компоненты в NCCO и *n*-LCO. Экспериментальные данные для NCCO и LSCO взяты из работы [6]

### 5. КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ УРОВНЯ ФЕРМИ

Расчеты зависимости местоположения уровня Ферми от допирования в NCCO для АФМ-фазы демонстрируют существенные отличия от аналогич-



**Рис. 8.** Зависимость общего числа состояний от концентрации допирующей компоненты для примесной зоны в NCCO и *n*-LCO;  $x_1$  и  $x_2$  соответствуют входу в зону состояний виртуального уровня и выходу из нее. Сплошная линия показывает число состояний, пунктирная — концентрацию электронов  $x$ . Затененная область на рис. *a* соответствует вкладу от жесткой зоны

ной в *n*-LCO. Действительно, при малых концентрациях уровень Ферми в NCCO погружается в состояния жесткой зоны проводимости и лишь затем, при  $x = x_1$ , в состояния примесной зоны. На рис. 7 этому моменту соответствует  $x_1 = 0.08-0.1$ . Уровень Ферми входит опять в состояния жесткой зоны при  $x_2 = 0.18-0.2$ . Аналогичная зависимость уровня Ферми в *n*-LCO показывает пиннинг только при малых концентрациях. В самом деле, уже при самых малых концентрациях уровень Ферми находится в зоне нарождающихся состояний примесной зоны. По причине того что число состояний на последнем начинает расти медленнее, чем  $x$  (рис. 8б), пиннинг заканчивается и уровень Ферми погружается в жесткую зону проводимости. Это происходит при  $x_2 = 0.11-0.12$ .

На вычисленной зависимости уровня Ферми от концентрации имеет место интервал  $\Delta x$ , где скорость роста числа состояний в примесной зоне превышает скорость прироста носителей  $\partial\mu/\partial x = (\partial^2\Phi/\partial x^2)_{T,P} < 0$ , что свидетельствует о возможности фазового расслоения при данном уровне допирования. Такие составы не могут быть стабильно однородными, поскольку искомое

распределение соответствует максимуму термодинамического потенциала  $\Phi$ . Так, для NCCO вид зависимости  $\partial\mu/\partial x$  на рис. 9 свидетельствует о том, что зависимость  $\Phi(x)$  имеет область неустойчивости шириной  $\Delta x \approx 0.03$ , разделяющую две области с минимумом термодинамического потенциала. Соединения *n*-LCO уже при малых уровнях допирования попадают в область  $\Delta x \approx 0.05$  с максимумом термодинамического потенциала. Несмотря на то что исследуемые материалы — это системы с фиксированным числом носителей, обе системы имеют возможность разбиться на макроскопические области, способные обмениваться частицами, либо перейти в сверхпроводящее состояние, где число частиц уже не сохраняется. Происхождение неустойчивости однородного нормального состояния связано с наличием АФМ-порядка, так как в ПМ-фазе примесная зона исчезает. Таким образом, мы имеем необычную связь между неоднородным распределением зарядовой плотности и наличием АФМ-упорядочения. Учет нулевых спиновых флуктуаций приводит к сужению области неустойчивости  $\Delta x$ , однако не отменяет ее существования [15].

Мы наблюдаем также качественную корреляцию движения уровня Ферми в АФМ-состояние с фазовой диаграммой NCCO. Действительно, область пребывания уровня Ферми в примесной зоне, или, что то же самое, в области псевдощели, коррелирует по концентрации на фазовой диаграмме со сверхпроводящей областью. В NCCO и *n*-LCO уровень Ферми достигает псевдощели при различных концентрациях допирующей компоненты  $x_1(NCCO) > x_1(n-LCO) = 0$ . Причем в NCCO уровень Ферми попадает в состояния примесной зоны с уже хорошо развитой спектральной плотностью. Это можно наблюдать на рис. 8а, где уже при  $x = x_1$  имеется отличная от нуля спектральная плотность в примесной зоне. Таким образом, наличие на уровне Ферми конечной спектральной плотности состояний примесной зоны соответствует на фазовой диаграмме NCCO сверхпроводящей области. Непосредственным следствием корреляции такого вида было бы то, что сверхпроводящая область на фазовой диаграмме NCCO, стартуя с  $T_C$ , больших, чем это имело бы место в *n*-LCO, являлась бы более узкой по концентрации. В согласии с этим также  $x_{max} \approx x_2$ . Причем последнее соотношение наблюдалось в PCCO [18], где удалось исследовать зависимость  $T^*(x)$  — характерной температуры для псевдощелевого состояния в сверхпроводящей фазе этого соединения в магнитных полях выше  $H_{c2}$ . В



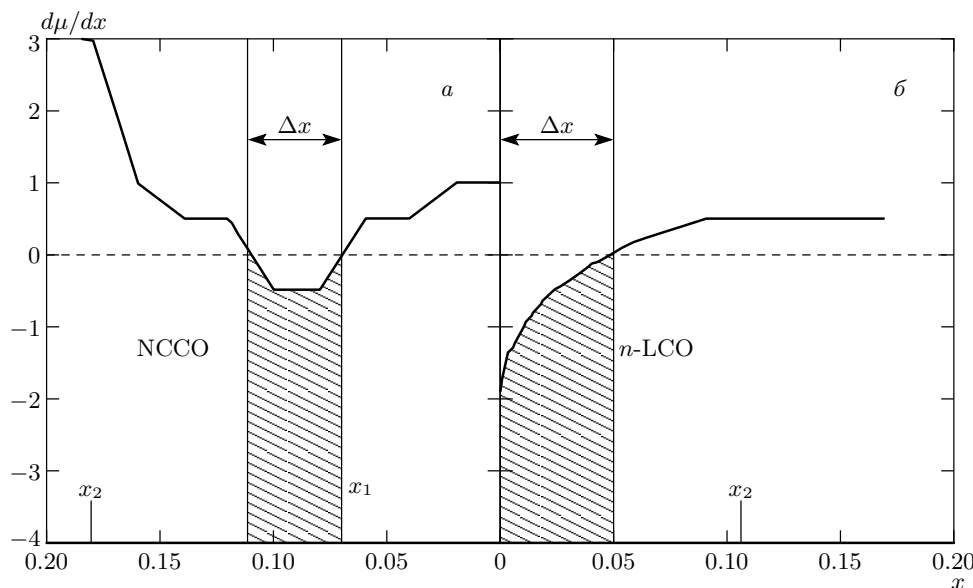


Рис. 9. Зависимость второй производной термодинамического потенциала  $\partial^2\Phi/\partial x^2$  от концентрации допирующей компоненты в NCCO и *n*-LCO;  $x_2$  соответствует выходу уровня Ферми из примесной зоны

нашем расчете псевдощелевое состояние является атрибутом примесной зоны, но не предвестником сверхпроводящего состояния. Оно может быть идентифицировано как особенность электронной структуры материалов с СЭК в АФМ-фазе, обладающих основным синглетным состоянием в одном из секторов конфигурационного пространства элементарной ячейки исследуемого материала.

### 6. ВЫВОДЫ

Результаты наших расчетов можно суммировать следующим образом.

1) Дисперсионные зависимости для NCCO и *n*-LCO объединяет наличие в АФМ-фазе виртуального уровня на дне зоны проводимости и на потолке валентной зоны. Причина этого — наличие синглетных состояний в вакуумном ( $a_{1g}$  — замкнутая оболочка) и двухчастичном ( $A_{1g}$ ) секторах конфигурационного пространства обоих соединений. Минимум жесткой зоны проводимости в NCCO при малых уровнях допирования имеет место в точке *X* зоны Бриллюэна. Из-за наличия случайного вырождения жесткой зоны и виртуального уровня в точке *X* для *n*-LCO диэлектрическая щель в LCO прямая, в то время как в NCCO щель непрямая. Последнее согласуется с данными исследований ARPES на слабодопированных соединениях NCCO [5].

2) Существует асимметрия концентрационной за-

висимости уровня Ферми для NCCO со структурой *T'* и LCO *n*-типа со структурой *T*. Мы объясняем асимметрию различным расположением виртуального уровня по отношению ко дну жесткой зоны проводимости в этих соединениях. Вследствие этого в LCO *n*-типа при малых концентрациях допирующей компоненты имеет место пиннинг уровней Ферми состояниями, развивающимися на виртуальном уровне. В NCCO уровень Ферми сразу погружается в состояния жесткой зоны проводимости и лишь при дальнейшем увеличении степени допирования погружается в состояния примесной зоны. Однако вероятность пиннинга ими уровня Ферми фактически снижается вместе с ростом уровня допирования.

3) Мы обнаружили, что в нашем расчете области пиннинга уровня Ферми примесной зоной фактически являются областями  $\Delta x$  с нестабильностью вида  $(\partial^2\Phi/\partial x^2)_{T,P} < 0$ , что может являться причиной неоднородного распределения зарядовой плотности в настоящих соединениях.

4) Существует качественное соответствие между фазовой диаграммой NCCO и концентрационной зависимостью уровня Ферми: концентрационная область пребывания уровня Ферми в примесной зоне коррелирует с концентрационной областью сверхпроводящего состояния в этих соединениях. Аналогичное соответствие для *n*-LCO не наблюдается из-за отсутствия соответствующих материалов с *T*-структурой. Однако наши результаты свиде-

тельствуют о том, что гипотетическая фазовая диаграмма для LCO  $p/n$ -типа с  $T$ -структурой должна быть более симметричной, чем диаграмма NCCO/LSCO.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 03-02-16124), РФФИ-ККФН «Енисей» (грант № 02-02-97705), ИНТАС (грант № 01-0654), а также в рамках интеграционной программы УРО и СО РАН (грант № 9) и программы РАН «Квантовая макрофизика».

## ЛИТЕРАТУРА

1. B. Keimer, N. Belk, R. J. Birgeneau, A. Cassanho, C. Y. Chen, M. Greven, M. A. Kastner, A. Aharony, Y. Endoh, R. W. Erwin, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **46**, 14034 (1992).
2. S. G. Ovchinnikov, *Physica C* **228**, 81 (1994).
3. S. J. Hagen, J. I. Peng, Z. Y. Li, and R. I. Greene, *Phys. Rev. B* **43**, 13606 (1991).
4. H. Takagi, B. Batlog, H. L. Kao, J. Kwo, R. J. Cava, J. J. Krajewsky, and W. F. Peck, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2975 (1992).
5. N. P. Armitage, F. Ronning, D. H. Lu, C. Kim, A. Damascelli, K. M. Shen, D. L. Feng, H. Eisaki, Z.-X. Shen, P. K. Mang, N. Kaneko, M. Greven, Y. Onose, Y. Taguchi, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 257001 (2002).
6. N. Harima, J. Matsuno, A. Fujimori, Y. Onose, Y. Taguchi, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **64**, 220507(R) (2001).
7. P. Fulde, *Physica B* **230-232**, 1 (1997).
8. W. Henggeler, B. Roessli, A. Furrer, P. Vorderwisch, and T. Chatterji, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1300 (1998).
9. E. Maiser, W. Meixner, R. Schafer, T. Schreiner, P. Adelman, G. Czizek, J. L. Peng, and R. L. Greene, *Phys. Rev. B* **56**, 12961 (1997).
10. С. Г. Овчинников, *УФН* **167**, 1043 (1997).
11. В. А. Гавричков, С. Г. Овчинников, А. А. Борисов, Е. Г. Горячев, *ЖЭТФ* **118**, 422 (2000).
12. V. A. Gavrichkov, A. A. Borisov, and S. G. Ovchinnikov, *Phys. Rev. B* **64**, 235124, 1 (2001).
13. Ya. B. Gaididei and V. M. Loktev, *Phys. Stat. Sol. B* **147**, 307 (1988).
14. S. G. Ovchinnikov and I. S. Sandalov, *Physica C* **161**, 607 (1989).
15. А. А. Борисов, В. А. Гавричков, С. Г. Овчинников, *ЖЭТФ* **124**, 862 (2003).
16. M. Naito and M. Nepp, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L485 (2000).
17. Р. О. Зайцев, *ЖЭТФ* **68**, 1, 207 (1975).
18. L. Alff, Y. Krockenberger, B. Welter, M. Schonecke, R. Gross, D. Manske, and M. Naito, *Nature* **422**, 698 (2003).