EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED.
FÜÜSIKA * MATEMAATIKA
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE ESTONIAN SSR.
PHYSICS * MATHEMATICS

1989, 38, 2

УДК 538.945

Г. БЛУМБЕРГ, Т. ФИМБЕРГ, Любовь РЕБАНЕ

КОЛЕБАНИЕ СВЕРХСТРУКТУР С УПОРЯДОЧЕННЫМИ КИСЛОРОДНЫМИ ВАКАНСИЯМИ В РЕШЕТКЕ $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

(Представил К. К. Ребане)

Для сверхпроводящих кристаллов со стехиометрией $Y_2Ba_4Cu_6O_{13}$ (*орто*-II-фаза) и $Y_8Ba_{16}Cu_{24}O_{55}$ вычислены симметризованные колебания в Г-точке зоны Бриллюэна. Обсуждаются изменения в спектрах КРС, ожидаемые при упорядочении кислородных вакансий.

Строение решетки и сверхпроводящие свойства кристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ изменяются с изменением содержания кислорода [1]. Семи атомам кислорода в элементарной ячейке ($x=0$) соответствует орторомбическая фаза (пространственная группа D_{2h}^1) с температурой сверхпроводящего перехода вблизи 93 К. Тетрагональной фазе ($x=1$, пространственная группа D_{4h}^{17}) соответствует потеря атомов кислорода в позициях O(4), что уничтожает медно-кислородные цепочки ...O(4)—Cu(1)—O(4)..., а вместе с ними и сверхпроводящие свойства. Частичное упорядочение кислородных вакансий в (ab) плоскостях предполагалось в связи с наблюдением еще одной сверхпроводящей фазы с температурой перехода вблизи 60 К [2]. Методом электронной диффракции найдено сложное частичное упорядочение вакансий [3]: удвоение элементарной ячейки вдоль оси a при $x\approx 0{,}5$ и суперячейка размерами $2\sqrt{2}a\times 2\sqrt{2}b\times c$ при $x\approx 0{,}125$. В [4] удалось получить высокую степень упорядочения вакансий с образованием новой фазы (*орто*-II), элементарная ячейка которой имеет размеры $2a\times b\times c$ (рис. 1), причем температура сверхпроводящего перехода 53 К.

В данной работе рассмотрены колебания обнаруженных сверхрешеток, вычислены симметризованные смещения ядер и обсуждены изменения в спектрах КРС, ожидаемые при упорядочении кислородных вакансий.

Рассмотрим элементарную ячейку фазы *орто*-II, изображенную на рис. 1. Она содержит 25 атомов, что соответствует стехиометрии $Y_2Ba_4Cu_6O_{13}$ ($x=0{,}5$). Расположение атомов в слоях Cu(2)—O(2)—O(3) осталось таким же, как в простой решетке; из атомов Cu(1) каждый второй лишился кислорода O(4), так что цепочки Cu(1)—O(4) чередуются с атомами Cu(1), соседствующими с вакансиями кислорода в позициях O(4) и O(5) и связанными только мостиковыми кислородами O(1). Симметрии позиций всех атомов расширенной элементарной ячейки приведены в таблице.

75 колебательных степеней свободы в Г-точке решетки *орто*-II преобразуются по неприводимым представлениям точечной группы D_{2h} следующим образом: $11A_g+4B_{1g}+11B_{2g}+8B_{3g}+2A_u+14B_{1u}+12B_{2u}+13B_{3u}$.

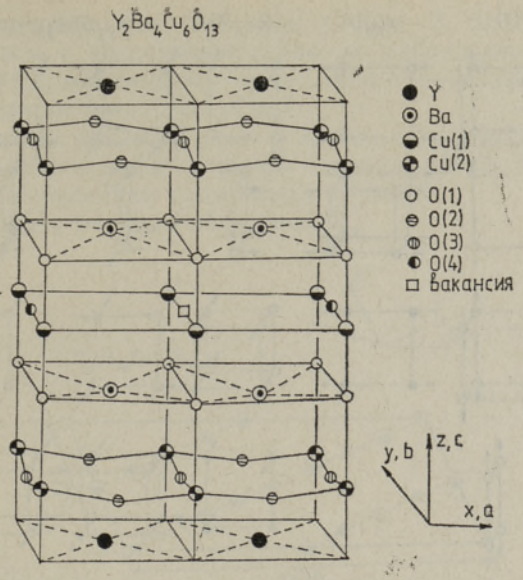

Рис. 1. Элементарная ячейка *орто*-II фазы кристалла $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,5}$ с упорядоченными вакансиями.

Симметрия позиций атомов элементарной ячейки *орто*-II фазы кристалла $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,5}$

Атомы	Число атомов			Симметрия позиции
	на ребре	на грани	внутри	
Y		2		C_{2v}
Ba			4	C_1
Cu(1)	1	1		D_{2h}
Cu(2)	2	2		C_{2v}
O(1)	2	2		C_{2v}
O(2)		4		C_s
O(3)		2	2	C_{2v}
O(4)		1		D_{2h}

Рассмотрим полносимметричные смещения. В простой решетке имеется $5A_g$ смещений, которые все направлены вдоль оси c (z-смещения) [5]. Атомы расширенной ячейки совершают 8 z-смещений и 3 x-смещения (рис. 2). Увеличение числа z-смещений обязано тому, что атомы, эквивалентные в простой ячейке, образуют две неэквивалентные группы в удвоенной ячейке. Например (см. рис. 1, 2), атомы O(1) в удвоенной ячейке образуют группу из 8 O(1), расположенных на ребрах ячейки и вполне аналогичных атомам O(1) простой ячейки (частота соответствующей моды 500 $см^{-1}$ [6]), а также группу 4 O(1) на гранях, которые окружают вакансию. Под воздействием вакансии частота колебаний O(1) второй группы может измениться.

Появление четных полносимметричных x-смещений также обязано новым внутренним атомам. Удвоение ячейки вдоль направления x привело к переходу точки X на границе зоны Бриллюэна простой решетки в центр новой зоны. Например, x-смещение атомов O(2) (рис. 2) в Г-точке простой решетки могло быть только нечетным (это B_{3u}-мода частотой 555 $см^{-1}$ [5]); в удвоенной решетке возможны четные колебания этой группы атомов, частота которых должна быть близка к частоте соответствующей нечетной моды простой решетки.

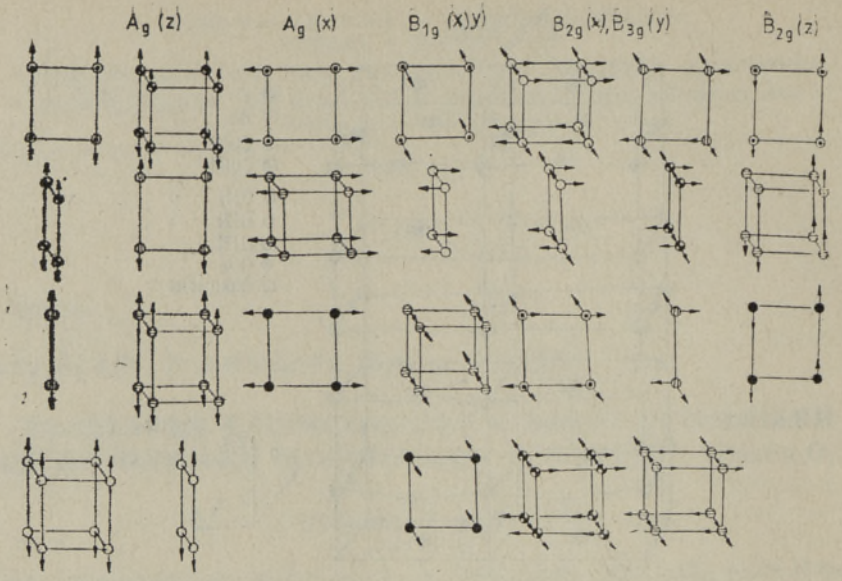

Рис. 2. Четные симметризованные смещения ядер элементарной ячейки *орто*-II фазы, дающие вклад в Г-точку зоны Бриллюэна.

Проведенный анализ показывает, что упорядочение вакансий кислорода с образованием фазы *орто*-II возможно детектировать по изменению колебательного спектра $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Рассмотрим отличия, ожидаемые в спектрах КРС при образовании фазы *орто*-II, опираясь на интерпретацию спектров КРС обычной *орто*-фазы, данную в [7, 8]. Наиболее четкое различие состоит в появлении колебаний симметрии B_{1g}, которые отсутствуют в случае разупорядочения вакансий. Четыре симметризованных смещения B_{1g} показаны на рис. 2. Тензор рассеяния для этих мод имеет недиагональные компоненты α_{xy}, поэтому образование фазы *орто*-II можно детектировать по появлению спектра рассеяния от кристаллической плоскости (ab) в перпендикулярной поляризации. Моды B_{1g} не имеют аналогов в простой решетке, однако, можно думать, что смещение тяжелого атома Ba дает низкочастотную моду в области 90—130 $см^{-1}$, где лежат остальные частоты колебаний Ba.

Полносимметричные x-смещения удвоенной ячейки должны обладать отличными от нуля компонентами тензора рассеяния α_{xx} и привести к появлению трех новых мод в спектре КРС, снятом от плоскости (ab) в параллельной поляризации. По приведенным выше соображениям можно ожидать близости частот новых колебаний к частотам соответствующих нечетных колебаний симметрии B_{3u}.

Еще одним отличительным признаком упорядочения вакансий может служить изменение контура полосы 500 $см^{-1}$, наиболее интенсивной полосы в спектре КРС в zz-поляризации. Во многих работах наблюдалось уширение этой полосы при появлении разупорядоченных вакансий кислорода [9]. Образование фазы *орто*-II должно сопровождаться сужением полосы 500 $см^{-1}$ и появлением второго компонента, по-видимому, со стороны низких частот.

Нами рассчитаны также симметризованные смещения для сверхрешетки с элементарной ячейкой $2\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}b \times c$, существование которой обсуждается в работе [3]. Такая сверхрешетка образуется, если вакансии кислорода занимают каждую четвертую позицию O(4) в

каждой второй цепочке, как показано на рис. 3. Хотя упорядочения вакансий вдоль оси c экспериментально не наблюдалось, мы идеализировали структуру, приняв расширенную элементарную ячейку, соответствующую стехиометрии $Y_8Ba_{16}Cu_{24}O_{55}$.

Эта элементарная ячейка также отвечает орторомбической симметрии и ее 309 колебательных степеней свободы распределяются по неприводимым представлениям следующим образом: $44A_g+34B_{1g}+35B_{2g}+37B_{3g}+27A_u+44B_{1u}+45B_{2u}+43B_{3u}$.

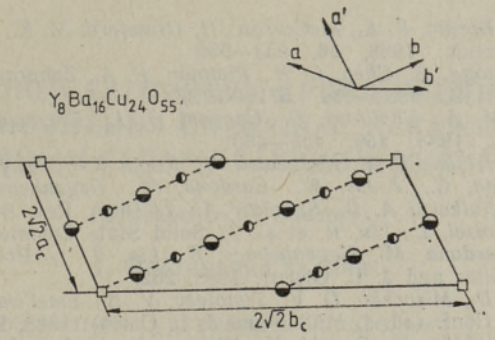

Рис. 3. Cu(1)O(4) плоскость элементарной ячейки сверхрешетки кристалла $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,875}$ с упорядоченными вакансиями.

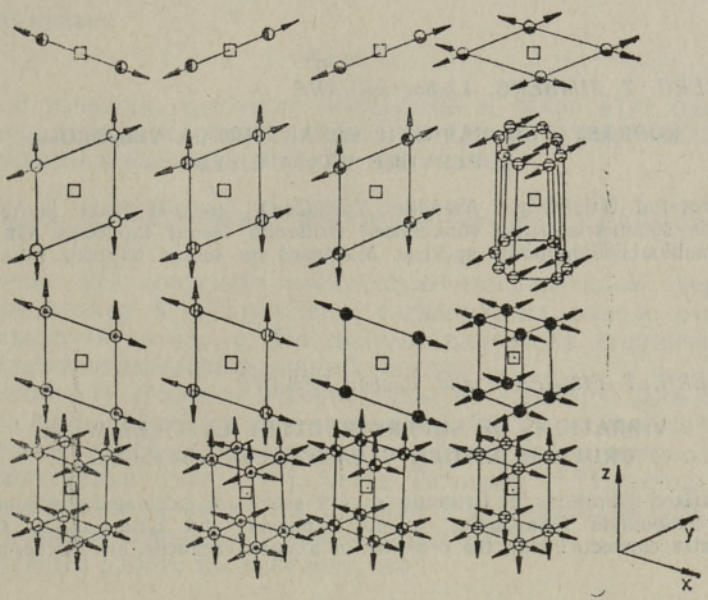

Рис. 4. Некоторые из дающих вклад в Г-точку зоны Бриллюэна полносимметричных смещений ядер сверхрешетки кристалла $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,875}$ с упорядоченными вакансиями.

Поворот осей расширенной ячейки в плоскости (ab) на 45° приводит к появлению симметризованных смещений x- и y-типа, показанных на рис. 4. При малой концентрации вакансий трудно ожидать существенного их влияния на частоты колебаний по сравнению с частотами колебаний простой решетки, однако появление колебаний A_g(y) и связанных с ними компонентов тензора КРС a_{yy} возможно выделить, особенно в спектрах монокристаллических образцов лишенных двойникования.

Приведенные выше рассуждения могут быть экспериментально проверены лишь на образцах, обладающих высокой степенью упорядочения вакансий, для достижения которой требуется отработка режимов дополнительной температурной тренировки образцов [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Farneth, W. E., Bordia, R. K., McCarron III, Grawford, M. K., Flippen, R. B.* // Solid State Commun, 1988, **66**, 953—960.
2. *Cava, R. J., Batlogg, B., Chen, C. H., Rietman, E. A., Zahurak, S. M., Werder, D.* // Phys. Rev. B, 1987, **36**, 5719—5722.
3. *Alario-Franco, M. A., Chaillout, C., Capponi, J. J., Chenavas, J., Marezio, M.* // Physica C. 1988, **156**, 455—460.
4. *Takabatake, T., Ishikawa, M., Nakazawa, Y., Koga, K.* // Physica C, 1988, **152**, 424.
5. *Liu, R., Thomsen, C., Kress, W., Cardona, M., Gegenheimer, B., Wette, F. W., Prade, J., Kulkarni A. D., Schröder, U.* // Phys. Rev. B, 1988, **37**, 7971—7974.
6. *Cardona, M., Genzel, L., Liu, R.* et al. // Solid State Commun, 1987, **64**, 727.
7. *Thomsen, C., Cardona, M., Gegenheimer, B., Liu, R.* // Proc. of Interlaken Conf. (ed. J. Müller and J. L. Olsen). 1988, 262.
8. *Kulakovskii, V. D., Misochko, O. V., Timofeev, V. B., Emel'chenke, G. A.* // Proc. of Interlaken Conf. (ed. J. Müller and J. L. Olsen). 1988, 286.
9. *Nishitani, R., Yoshida, N., Sasaki, Y., Nishina, Y.* // Jap. J. Appl. Phys., 1988, **27**, L1284—L1286.

Институт химической и биологической физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
16/XII 1988

G. BLUMBERG, T. FIMBERG, Ljubov REBANE

KORRASTATUD HAPNIKU VAKANTSIDEGA $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ SUPERVÕRE VÕNKUMISED

On arvutatud ülijuhtivate ühendite $Y_2Ba_4Cu_6O_{13}$ (*orto*-II faas) ja $Y_6Ba_{16}Cu_{24}O_{55}$ kristallvõrede sümmetriseeritud võnkumised Brillouini tsooni Γ-punktis. On vaadeldud muutusi kombinatsioonhajumise spektris. Muutused on seotud hapniku vakantside korrastusega.

G. BLUMBERG, T. FIMBERG, and Lyubov REBANE

VIBRATIONS OF SUPERSTRUCTURE LATTICES WITH ORDERED OXYGEN VACANCIES IN $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

Symmetrized vibrations in Brillouin zone Γ-point are calculated for superconductor crystalline compounds $Y_2Ba_4Cu_6O_{13}$ (*ortho*-II phase) and $Y_8Ba_{16}Cu_{24}O_{55}$. Changes in Raman spectra connected with the ordering of oxygen vacancies are discussed.