

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 Γ -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}^{17}) 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 $\dots O(4)-Cu(1)-O(4) \dots$, 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 Γ -точке решетки орто-II преобразуются по неприводимым представлениям точечной группы D_{2h} следующим образом: $11A_g + 4B_{1g} + 11B_{2g} + 8B_{3g} + 2A_u + 14B_{1u} + 12B_{2u} + 13B_{3u}$.

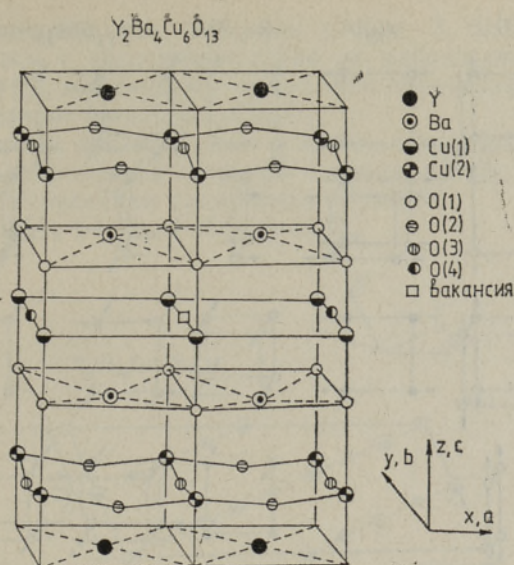


Рис. 1. Элементарная ячейка орто-II фазы кристалла $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,5}$ с упорядоченными вакансиями.

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 имеются $5A_g$ 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 Γ -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.

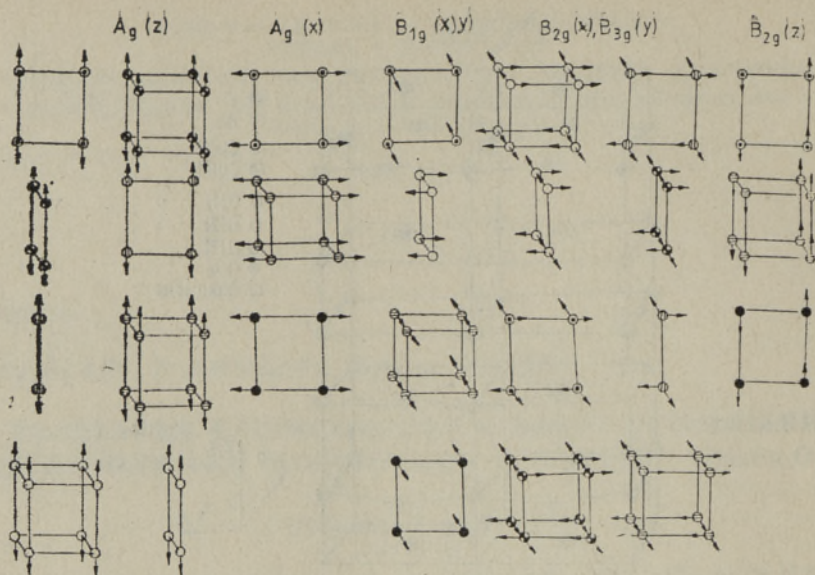


Рис. 2. Четные симметризованные смещения ядер элементарной ячейки орто-II фазы, дающие вклад в Γ -точку зоны Бриллюэна.

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 Ва дает низкочастотную моду в области $90-130 \text{ см}^{-1}$, где лежат остальные частоты колебаний Ва.

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: $44A_g + 34B_{1g} + 35B_{2g} + 37B_{3g} + 27A_u + 44B_{1u} + 45B_{2u} + 43B_{3u}$.

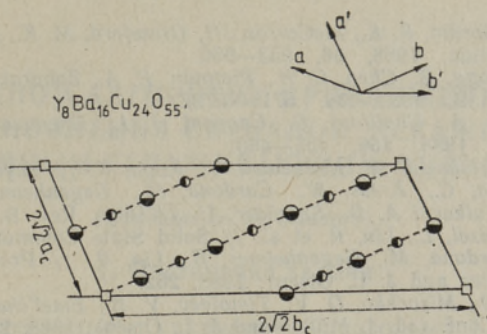


Рис. 3. $Cu(1)O(4)$ плоскость элементарной ячейки сверхрешетки кристалла $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,875}$ с упорядоченными вакансиями.

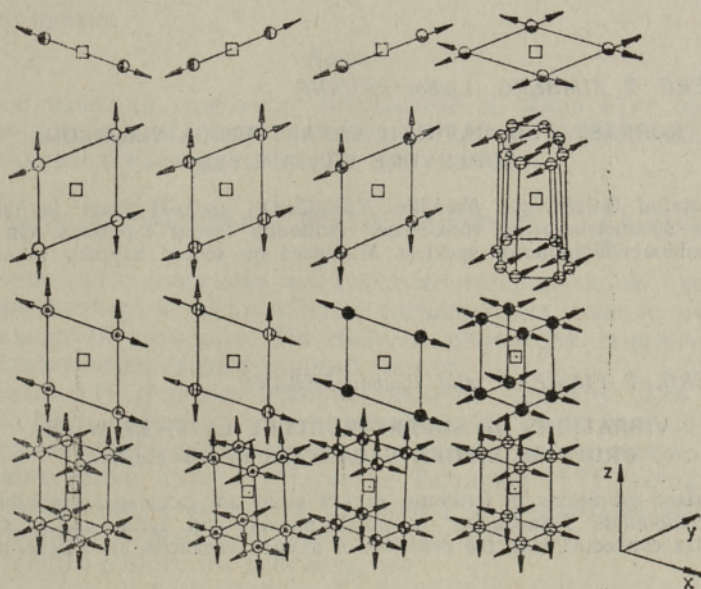


Рис. 4. Некоторые из дающих вклад в Γ -точку зоны Бриллюэна полностью симметричных смещений ядер сверхрешетки кристалла $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,875}$ с упорядоченными вакансиями.

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 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ SUPERVÖRE VÖNKUMISED

On arvutatud ülijuhtivate ühendite $Y_2Ba_4Cu_6O_{13}$ (ortho-II faas) ja $Y_6Ba_{16}Cu_{24}O_{66}$ kristallvõrede sümmetriseeritud võnkumised Brillouini tsooni Γ -punktis. On vaadeldud muutusi kombinatsioonhajumise spektris. Muutused on seotud hapniku vakantside kor-rastusega.

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 $Y_6Ba_{16}Cu_{24}O_{66}$. Changes in Raman spectra connected with the ordering of oxygen vacancies are discussed.