

УДК 535.375

©1994

**КВАЗИДВУМЕРНОСТЬ
ПЕРОВСКИТО-ПОДОБНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ:
СТРУКТУРА, ФОНОНЫ, ЭЛЕКТРОНЫ**

(Обзор)

Ю.Э.Китаев, М.Ф.Лимонов, А.П.Миргородский,
А.Г.Панфилов, Р.А.Эварестов***

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Введение

1. Кристаллическое строение перовскито-подобных сверхпроводников
 - 1.1. Точная и приближенная симметрия кристаллов перовскито-подобных сверхпроводников
 - 1.2. Слоевое строение перовскито-подобных сверхпроводников
2. Теоретико-групповой анализ симметрии колебаний в перовскито-подобных сверхпроводниках: от колебаний слоя к колебаниям кристалла
 - 2.1. Методы теоретико-группового анализа симметрии фононов
 - 2.1.1. Анализ симметрии фононов при $k = 0$
 - 2.1.2. Индуцированные зонные представления пространственных групп
 - 2.2. Симметрия фононов изолированных слоев
 - 2.3. Симметрия фононов в кристаллах перовскито-подобных сверхпроводников
 - 2.4. Симметричная связь между слоевыми и объемными колебаниями

* Институт химии силикатов РАН, С.-Петербург

** НИИ химии, Санкт-Петербургский государственный университет

3. Колебательная подсистема перовскито-подобных сверхпроводников
 - 3.1 Комбинационное рассеяние света в перовскито-подобных сверхпроводниках
 - 3.1.1. Спектры КР соединений Y-123
 - 3.1.2. Спектры КР висмут-содержащих сверхпроводников
 - 3.1.3. Спектры КР таллий-содержащих сверхпроводников
 - 3.2. Динамика кристаллической решетки перовскито-подобных сверхпроводников
 - 3.2.1. Методы расчета динамических свойств кристаллической решетки
 - 3.2.2. Расчеты динамических свойств кристаллической решетки соединения La_2CuO_4
 - 3.2.3. Динамика кристаллической решетки соединений Y-123
 - 3.2.4. Расчеты динамики кристаллических решеток висмутовых и таллиевых сверхпроводников
 - 3.3. Классификация колебаний в перовскито-подобных сверхпроводниках
 - 3.4. Квазидвумерность фононной подсистемы перовскито-подобных сверхпроводников
4. Электронная подсистема перовскито-подобных сверхпроводников
 - 4.1. Проблема механизма высокотемпературной сверхпроводимости
 - 4.2. Применимость модели ферми-жидкости
 - 4.3. Зонная структура перовскито-подобных сверхпроводников
 - 4.4. Квазидвумерность электронной подсистемы перовскито-подобных сверхпроводников
5. Фононы и механизм высокотемпературной сверхпроводимости
 - 5.1. Модель БКШ и ее развитие
 - 5.2. Электрон-фононное взаимодействие в перовскито-подобных сверхпроводниках
 - 5.2.1. Корреляция между T_c и спектрами КР
 - 5.2.2. Спектральный интервал $2\pi T_c$
 - 5.2.3. Аномальное поведение линий в спектрах КР
 - 5.3. Численные оценки эффективности электрон-фононного взаимодействия
 - 5.4. Критическая температура сверхпроводящего перехода
 - 5.5. Двумерность и сверхпроводимость

Выводы

Список литературы

«Не в совокупности ищи единства,
но более —
в единообразии разделения»

Козьма Прутков

Введение

За время, прошедшее с момента открытия Беднорца и Мюллера (1986 г., [1]), опубликованы тысячи работ и десятки обзоров, посвященные проблеме высокотемпературной сверхпроводимости. Предлагая вниманию читателя еще одну публикацию, мы обратились, в первую очередь, к анализу тех особенностей перовскито-подобных сверхпроводников (ППСП), которые обусловлены их слоистым строением. Используя «*единообразие разделения*» различных кристаллических решеток ППСП на слои, мы в единой модели попытались последовательно проанализировать симметричные свойства, особенности фононной и электронной подсистем этих материалов.

В разд. 1 при рассмотрении кристаллических структур ППСП основное внимание уделяется их слоевому строению. Слоистый характер ППСП явным образом используется далее при проведении теоретико-группового анализа (разд. 2). Определяется симметрия колебаний изолированных слоев и устанавливается симметричная связь слоев колебаний и колебаний кристаллов, образованных этими слоями.

Разд. 3 посвящен обсуждению колебательной подсистемы ППСП. В настоящее время достаточно широко распространено мнение о том, что слоистость ППСП не оказывает существенного влияния на фононную подсистему. Однако это далеко не так. Проведенный в обзоре анализ результатов оптических и нейтронных экспериментов, данных динамических расчетов показывает, что слоевое строение непосредственным образом отражается и на форме оптических колебаний, и на характере дисперсии фононных ветвей, и на консервативности частот колебаний атомов определенных слоев в различных ППСП. Сделан вывод о существовании оптических колебаний двух типов (внутри-слоевых и межслоевых) и о квазидвумерности фононной подсистемы ППСП.

Влияние слоистого строения ППСП на электронную подсистему рассматривалось в целом ряде работ, и квазидвумерный характер этой подсистемы уже не вызывает сомнений (см., например, материалы последних конференций [2,3]). Поэтому в разд. 4 уделяется внимание тем особенностям электронной подсистемы, которые могут существенным образом отразиться на механизме высокотемпературной сверхпроводимости. Роль квазидвумерности электронной и колебательной подсистем и возможный вклад фононов в механизм сверхпроводимости обсуждаются в разд. 5.

1. Кристаллическое строение перовскито-подобных сверхпроводников

Структуры кристаллических решеток ППСП в настоящее время достаточно хорошо изучены. Их описанию посвящен ряд обзоров (см. например, [4-6]), большинство из которых появилось в 1989-1990 гг. Это связано с тем, что к тому времени строение основных ППСП уже было установлено. Поэтому мы приведем лишь основные структурные характеристики рассматриваемых кристаллов (см. табл. 1), которые будут использоваться в дальнейшем при обсуждении результатов теоретико-группового анализа (ТГА), динамических расчетов и экспериментальных данных.

В основу описываемого ниже симметричного подхода положены две концепции: последовательного использования приближенной и точной симметрии; сравнительного анализа симметрий основной системы и ее подсистем. Такой подход является особенно информативным в случае кристаллов со сложным строением примитивной ячейки, к которым, в частности, относятся ППСП. Именно он был использован в работах [7-11], результаты которых обсуждаются ниже.

1.1. Точная и приближенная симметрия кристаллов перовскито-подобных сверхпроводников

В настоящем обзоре рассмотрены семейства ППСП на основе купратов La, Y, Tl и Bi (см. рис. 1). В табл. 1 приведены данные о структуре (пространственные группы, сингонии, число формульных единиц в кристаллографической и примитивной элементарных ячейках и векторы основных трансляций кристаллографической ячейки) кристаллов ППСП и их высокосимметричных «аппроксимантов» (т.е. структур, из которых можно получить реальные решетки наложением понижающего их симметрию слабого возмущения), а также критические температуры T_c в этих кристаллах.

Ниже приведем краткий комментарий к табл. 1.

Лантановые ППСП

Структура высокотемпературной ($T > 590$ К) фазы La_2CuO_4 без примеси стронция тетрагональная. При $T < 590$ К кристалл La_2CuO_4 переходит в ромбическую фазу с удвоением примитивной ячейки. Ромбические искажения тетрагональной решетки проявляются в повороте октаэдров CuO_6 вокруг направления (110) . Замещение части атомов La стронцием стабилизирует тетрагональную фазу при более низких температурах вплоть до комнатных.

Иттриевые ППСП

Имеется ряд кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, соответствующий различным концентрациям кислорода в центральной медь-кислородной плоскости ($\delta = 0-1$). Кристалл $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ имеет симметрию, описываемую пространственной группой $D_{2h}^1(Pmmm)$ (ромбическая решетка). При удалении кислорода из центральной медь-кислородной плоскости (т.е. для системы состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$) симметрия кристалла повышается до $D_{4h}^1(P4/mmm)$ (тетрагональная решетка).

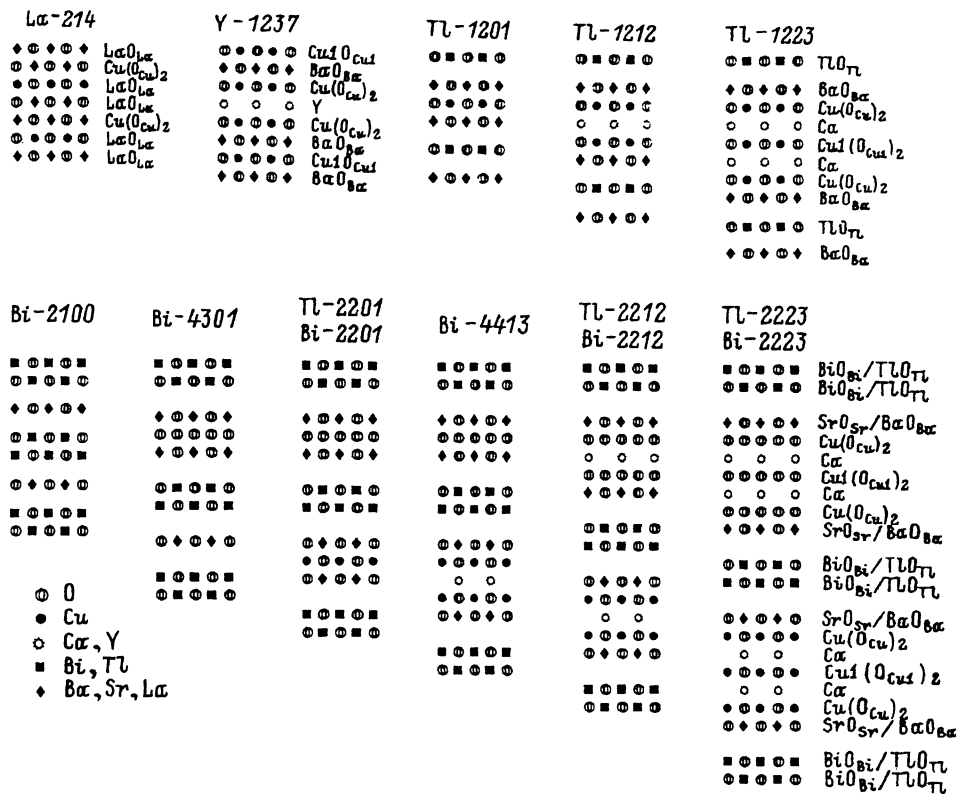


Рис. 1. Схематическое изображение структур перовскито-подобных соединений на основе La, Y, Bi и Tl с обозначением всех атомов. Представлены сечения плоскостью yz .

Таллиевые ППСП

В настоящее время известны два семейства соединений на основе таллия: $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ и $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ ($n = 1-3$). Модуляция решетки в первом из семейств не наблюдается и эти системы описываются пространственной группой $D_{4h}^1(P4/mmm)$. Для одного из соединений второго семейства (Tl-2201) имеются данные [24] о существовании при комнатной температуре небольшого искажения тетрагональной решетки, приводящего к понижению симметрии кристалла до ромбической.

Висмутовые ППСП

В данном обзоре наряду со сверхпроводниками на основе купратов висмута анализируется также несверхпроводящая β -фаза $Bi_{1-x}M_xO_{1.5-x/2}$ ($M = Sr, Ca$), которая может рассматриваться как базисная структура для различных висмутовых сверхпроводников. Она близка по составу и строению к фазе Bi-2100 [9] (см. рис. 1). Из дан-

Таблица 1
Основные структурные данные геровскито-подобных сверхпроводящих и родственных им соединений

Соединение	Условное обозначение	Пространственная группа точная пригл.	Сингония точная пригл.	Число форм. единиц на элементарную ячейку точная пригл.	Параметры элемент. ячейки, Å	Литература	T_c , К
La_2CuO_4	La-214	$T > 590 \text{ K } D_{4h}^{17} (I4/mmm)$	тетраг.	2/1	$a=b=3.81$ $c=13.24$	[12,13]	-
		$T < 590 \text{ K } D_{2h}^{18} (Cmc)$ $D_{4h}^{17} (I4/mmm)$	ромб. тетраг.	4/2 2/1	$a=5.3548$ $b=5.4005$ $c=13.1529$		
$(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$	La/Sr-214	$D_{4h}^{17} (I4/mmm)$	тетраг.	2/1	$a=b=3.7793$ $c=13.2260$	[14,15]	37.5
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$	Y-1236	$D_{4h}^1 (P4/mmm)$	тетраг.	1/1	$a=b=3.86$ $c=11.88$	[18,19]	-
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	Y-1237	$D_{2h}^1 (Pmmm)$	ромб.	1/1	$a=3.8177$ $b=3.8836$ $c=11.6827$	[16,17]	90
$\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$	Tl-1201	$D_{4h}^1 (P4/mmm)$	тетраг.	1/1		[20]	
$\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$	Tl-1212	$D_{4h}^1 (P4/mmm)$	тетраг.	1/1	$a=b=3.8566$ $c=12.754$	[21]	103
$\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$	Tl-1223	$D_{4h}^1 (P4/mmm)$	тетраг.	1/1	$a=b=3.853$ $c=15.913$	[22,23]	120
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$	Tl-2201	$C_{2v}^{18} (Ccc2)$ $D_{4h}^{17} (I4/mmm)$	ромб. тетраг.	4/2 2/1	$a=5.4684$ $b=5.4727$ $c=23.2382$	[24,25]	90
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	Tl-2212	$D_{4h}^{17} (I4/mmm)$	тетраг.	2/1	$a=b=3.8558$ $c=29.2596$	[26]	112
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	Tl-2223	$D_{4h}^{17} (I4/mmm)$	тетраг.	2/1	$a=b=3.8503$ $c=35.88$	[27]	125

Таблица 1

(Продолжение)

Соединение	Условное обозначение	Пространственная группа точная	Сингония точная	Число форм. единиц на элементарную ячейку	Параметры элемент. ячейки, Å	Литература	T, К
$\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{1.5-x/2}$	Bi-β	$C_{2h}^3 (A2/m)$ $D_{3d}^5 (R\bar{3}m)$	монокл. ромбоэдр.	3/3	$a \approx 3.9$ $c \approx 28.5$	[9,28,29]	—
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	Bi-2201	$D_{2h}^{20} (Cccm)$ $D_{4h}^{17} (I4/mmm)$	ромб. тетраг.	4/2	$a = 5.362$ $b = 5.374$ $c = 24.622$	[25,30]	9
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	Bi-2212	$C_{2v}^{13} (Ccc2)$ $D_{4h}^{17} (I4/mmm)$	ромб. тетраг.	4/2	$a = 5.4095$ $b = 5.4202$ $c = 30.9297$	[30,31]	80
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	Bi-2223	$C_{2v}^{13} (Ccc2)$ $D_{4h}^{17} (I4/mmm)$	ромб. тетраг.	4/2	$a = 5.411$ $b = 5.411$ $c = 37.07$	[30,31]	110
$\text{Bi}_4\text{Sr}_4\text{CaCu}_3\text{O}_{14}$	Bi-4413	$D_{2h}^5 (Pmma)$ $D_{4h}^1 (P4/mmm)$	ромб. тетраг.	2/1	$a = 5.411$ $b = 5.417$ $c = 27.75$	[32,33]	84

* Число формульных единиц на одну примитивную ячейку приводится после косой черты, и для центрированных решеток оно вдвое меньше, чем в кристаллографической ячейке.

ных рентгеноструктурного анализа [9,28] следует, что симметрия кристаллов $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{1.5-x/2}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ca}$) описывается пространственной группой $D_{3d}^5(R\bar{3}m)$ (ромбоэдрическая решетка). В работе [29] было показано, что кристаллы $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_\delta$ имеют моноклинную решетку с пространственной группой $C_{2h}^3(A2/m)$. Однако, учитывая, что возмущение, приводящее к понижению ромбоэдрической симметрии до моноклинной, мало, можно использовать квазиромбоэдрическое приближение.

Симметрия семейства кристаллов висмутовых сверхпроводников $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n = 1-3$) описывается пространственной группой D_{4h}^{17} (объемноцентрированная тетрагональная решетка) лишь приближенно [9,30]. Более точный рентгеноструктурный анализ показывает, что на тетрагональную решетку наложено слабое периодическое возмущение, приводящее к появлению несоразмерной структуры в висмутовых слоях и, как следствие, к понижению симметрии системы. Направление вектора модуляции для различных соединений висмутового семейства различно. Так например, компоненты вектора модуляции \mathbf{q} равны (0.21; 0; 0.60) для соединения Bi-2201 и (0.21; 0; 1) для систем Bi-2212 и Bi-2223 [32]. Точная симметрия таких несоразмерных структур может быть описана только с помощью четырехмерных суперпространственных групп [32]. Поэтому пространственные группы для этих систем, приведенные в столбце «точная» (табл. 1), также являются одним из приближений. Квазитетрагональное приближение, которое будет использоваться нами в дальнейшем, является следующим приближением в нашем описании симметрии висмутовых ППСР.

Примитивная ячейка кристаллов $\text{Bi}_4\text{Sr}_4\text{CaCu}_3\text{O}_{14}$ (Bi-4413) образована половинами примитивных ячеек кристаллов Bi-2201 и Bi-2212. В квазитетрагональном приближении симметрия Bi-4413 описывается пространственной группой $D_{4h}^1(P4/mmm)$ [9]. В действительности, на кристаллическую решетку Bi-4413 наложена периодическая сверхструктура с вектором модуляции $\mathbf{q} = (0.21; 0; 0.80)$ [32,33].

Размещение атомов по позициям симметрии (позициям Уайкофа) приводится ниже при анализе симметрии фононов в конкретных кристаллах (см. разд. 2 и табл. 4-8).

В табл. 1 используется следующее приближение, упрощающее дальнейшую интерпретацию экспериментальных результатов (в данном случае — колебательных спектров). Для целого ряда кристаллов реальная кристаллическая структура описывается как более высокосимметричная структура, на которую наложено слабое возмущение, приводящее к понижению симметрии системы. Такое описание правомерно при незначительных искажениях «высокосимметричной» структуры. Например, в случае висмутовых ППСР наблюдается крайне слабое ромбическое искажение тетрагональной решетки, обусловленное периодической модуляцией, приводящей к появлению несоразмерной структуры. Поэтому в качестве первого приближения для ТГА этих соединений использованы пространственные группы, соответствующие «исходной» тетрагональной симметрии, а затем учтено понижение симметрии как результат слабого возмущения.

1.2. Слоевое строение перовскито-подобных сверхпроводников

Анализ результатов рентгеновских и нейтроннографических исследований (табл. 1 и рис. 1) ППСП показывает, что эти кристаллы представляют собой наборы элементарных структурных фрагментов — слоев.

Чтобы упростить изложение материала, мы предлагаем простую схему обозначений атомов в ППСП, основанную на наличии общих структурных элементов — слоев — у всех рассматриваемых материалов (рис. 1). Так как в ППСП каждый атом кислорода принадлежит совершенно определенному слою металл-кислород, этот атом будет обозначаться как O с нижним индексом, указывающим на атом металла из этого слоя. Например, атом кислорода из слоя BiO будет обозначаться как O_{Bi} , а из слоя SrO — O_{Sr} .

Атомы меди, принадлежащие парным (в пределах примитивной ячейки) слоям CuO_2 , будут обозначаться как Cu; атомы меди из одиночных слоев CuO_2 , а также из слоев CuO (например, в соединениях Y-1237) — Cu1.

При этом атомы кислорода из слоев CuO_2 соединений с тетрагональной симметрией обозначаются как O_{Cu} , соответствующие неэквивалентные атомы кислорода в ромбических кристаллах — O_{Cu} и O'_{Cu} , а атомы кислорода из одиночных слоев — O_{Cu1} . Для дальнейшего анализа важно подчеркнуть, что парные слои $Cu(O_{Cu})_2$ являются гофрированными, а одиночные слои $Cu1(O_{Cu1})_2$ — плоскими.

Для правильного описания симметрии изолированных слоев следует учесть, что симметрия системы зависит от размерности подгруппы трансляций, которая может совпадать, а может быть и меньше размерности пространства. Слои являются системами с двумерной трансляционной и трехмерной точечной симметрией. Их пространственная симметрия может быть описана одной из 80 трехмерных дупериодических (слоевых) групп [34]. Каждая из этих групп является подгруппой одной из 230 федоровских (трехмерных трехпериодических) про-

Таблица 2

Число групп симметрии физических объектов, обладающих различной трансляционной периодичностью, в пространствах различной размерности

Размерность трансляционной периодичности	Размерность пространства		
	1D	2D	3D
0D	2	∞	∞ молекула
1D	2	7	∞ бесконечная цепочка атомов
2D	-	17 плоскость	80 слой
3D	-	-	230 кристалл

Таблица 3

Слоевое строение перовскито-подобных сверхпроводящих и родственных им соединений, пространственные группы симметрии (DG) изолированных слоев; симметрия слоев мод $\Gamma_{ac} + \Gamma_{orb}$ и симметрии индуцированных ими межслоевых (Γ_{interl}) и внутрислоевых (Γ_{intra}) мод в кристаллах

Слой	Симметрия изолированного слоя	Число слоев в кристаллах												
		La		Y		Tl			Bi/Tl		Bi			
		214	1236	1237	1201	1212	1223	2201	2212	2223		4413		
Cu(O _{Cu}) ₂	<i>P</i> _{2mm} (<i>DG</i> 23) <i>P</i> _{4mm} (<i>DG</i> 55)	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu1(O _{Cu1}) ₂	<i>P</i> _{4/mmm} (<i>DG</i> 61)	1	-	-	1	-	1	-	1	-	1	-	1	1
Cu1O _{Cu1}	<i>P</i> _{2/m2/m2/m} (<i>DG</i> 37)	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Y	<i>P</i> _{2/m2/m2/m} (<i>DG</i> 37)	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca		-	-	-	-	1	2	-	1	2	-	1	2	1
Y	<i>P</i> _{4/mmm} (<i>DG</i> 61)	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu1		-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BaO	<i>P</i> _{2mm} (<i>DG</i> 23)	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BaO/SrO/LaO	<i>P</i> _{4mm} (<i>DG</i> 55)	2	2	-	2	2	2	2	2	2	2	2	2	4
TlO/BiO	<i>P</i> _{4mm} (<i>DG</i> 55)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	2	2	4
TlO	<i>P</i> _{4/mmm} (<i>DG</i> 61)	-	-	-	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-

(Продолжение)

Слой	Симметрия изолированного слоя	Симметрия слоесых мод		Симметрия кристаллических мод	
		Γ_{ac}	Γ_{opt}	Γ_{interl}	Γ_{intra}
Cu(O _{Cu}) ₂	$P2mm(DG23)$ $P4mm(DG55)$	$A_1 + B_1 + B_2$ $A_1 + E$	$2(A_1 + B_1 + B_2)$ $A_1 + B_1 + 2E$	$A_g + B_{2g} + B_{3g} + B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$ $A_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u$	$2(A_g + B_{1u}) + 2(B_{2g} + B_{3u}) + 2(B_{3g} + B_{2u})$ $(A_{1g} + A_{2u}) + (B_{1g} + B_{2u}) + 2(E_g + E_u)$
Cu ₁ (O _{Cu1}) ₂	$P4/mmm(DG61)$	$A_{2u} + E_u$	$A_{2u} + B_{2u} + 2E_u$	$A_{2u} + E_u$	$A_{2u} + B_{2u} + 2E_u$
Cu ₁ O _{Cu1}	$P2/m2/m2/m(DG37)$	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$
Y	$P2/m2/m2/m(DG37)$	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$	-	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$	-
Ca	$P4/mmm(DG61)$	$A_{2u} + E_u$	-	$A_{2u} + E_u$	-
Cu ₁					
BaO	$P2mm(DG23)$	$A_1 + B_1 + B_2$	$A_1 + B_1 + B_2$	$A_g + B_{2g} + B_{3g} + B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$	$(A_g + B_{1u}) + (B_{2g} + B_{3u}) + (B_{3g} + B_{2u})$
BaO/SrO/LaO	$P4mm(DG55)$	$A_1 + E$	$A_1 + E$	$A_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u$	$(A_{1g} + A_{2u}) + (E_g + E_u)$
TiO/BiO	$P4mm(DG55)$	$A_1 + E$	$A_1 + E$	$A_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u$	$(A_{1g} + A_{2u}) + (E_g + E_u)$
TiO	$P4/mmm(DG61)$	$A_{2u} + E_u$	$A_{2u} + E_u$	$A_{2u} + E_u$	$A_{2u} + E_u$

странственных групп. (Впервые выделение изолированных слоев для анализа симметрии фононов в слоистых кристаллах As_2S_3 и As_2Se_3 в точке $k = 0$ было предложено в работе [35].)

В общем случае при понижении размерности пространства и размерности подгруппы трансляций симметрия соответствующего объекта будет описываться одной из групп, число которых (и описываемые ими системы) содержится в табл. 2 [36]. Поясним содержание этой таблицы на следующих примерах.

Если система имеет периодичность только в одном направлении, то ее симметрия описывается одной из трехмерных однопериодических групп. Число этих групп равно бесконечности, так как одномерная подгруппа трансляций совместима с осями симметрии C_∞ . Такой симметрией обладает бесконечная цепочка периодически расположенных атомов или молекул.

Трехмерные объекты, не имеющие периодического упорядочения в пространстве (например, изолированные молекулы), описываются трехмерными нуль-периодическими группами, т.е. обычными точечными группами симметрии.

При понижении размерности пространства до двух мы переходим к объектам, расположенным на плоскости. При этом наиболее широко распространенными являются периодические системы атомов и молекул, адсорбированных на поверхности, симметрия которых описывается одной из 17 двумерных двухпериодических (плоских) групп.

Итак, используя таблицы слоевых групп [34], в работах [8-11] были проанализированы кристаллические структуры различных семейств ППСР, выбраны способы их разбиения на наборы изолированных слоев и определены соответствующие пространственные группы симметрии этих слоев. Результаты этого анализа приведены в табл. 3.

Однако способ выделения отдельных слоев в ППСР не является очевидным в отличие от ярко-выраженных слоистых кристаллов типа As_2S_3 , $GaSe$ и других, где связь атомов внутри слоев имеет ковалентный характер, а взаимодействие между слоями определяется силами ван-дер-Ваальса.

Например, в кристаллах висмутовых ППСР можно в качестве изолированных слоев выбрать наряду с указанными в табл. 1 также двойные висмут-кислородные слои и медь-кислородные слои, состоящие из октаэдров CuO_6 и пирамид CuO_5 , как это сделано в работах [8-10]. Однако эти слои не являются элементарным структурным элементом во всех ППСР. Например, слои из октаэдров CuO_6 имеются только в кристаллах La_2CuO_4 , $Bi/Tl-2201$, $Bi-4413$ и $Tl-1201$, но отсутствуют в остальных соединениях. Двойные висмут-кислородные и таллий-кислородные слои имеются только в семействах $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ и $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$, но отсутствуют в семействе $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$, где таллий-кислородные слои состоят из одной плоскости. Именно поэтому представляется предпочтительным выбор указанного в табл. 1 способа разбиения на отдельные слои. Тем не менее, следует отметить, что критерием истинности того или иного способа разбиения кристалла на изолированные слои является совпадение предсказаний теоретико-группового анализа, зависящих от способа разбиения, с результатами динамических расчетов нормальных колебаний, в которые не закладывалась концепция слоистости этих систем, и с экспериментальными данными (см. разд. 3).

Таким образом, наиболее информативной оказывается следующая процедура. С учетом особенностей структурного строения ППСР (см. рис. 1), в этих кристаллах выделяются слои, симметрия которых отличается от симметрии кристаллической решетки. Затем проводится ТГА для отдельных изолированных слоев и для кристалла как целого. Наконец, устанавливается симметричное соответствие между слоевыми и кристаллическими модами.

Последовательное рассмотрение 1) приближенной и точной, а также 2) слоевой и объемной симметрии позволяет, не выходя за рамки чисто симметричной задачи, предсказать целый ряд особенностей колебательных спектров, таких, например, как наличие дублетов, относительные интенсивности разрешенных линий и характер дисперсии колебательных ветвей вдоль линий симметрии в зоне Бриллюэна. Удается также установить генезис кристаллических мод, т.е. их связь с колебаниями атомов внутри отдельных слоев, либо с движением слоев друг относительно друга как целого.

2. Теоретико-групповой анализ симметрии колебаний в перовскито-подобных сверхпроводниках: от колебаний слоя к колебаниям кристалла

Исходя из концепции последовательного применения приближенной и точной симметрии, а также данных о структуре кристаллов ППСР и отдельных составляющих их слоев, в этом разделе будут последовательно представлены следующие результаты полного ТГА симметрии фононов:

1. Симметрия фононов изолированных слоев, образующих кристаллы ППСР (результаты приведены в табл. 4-7) [8-11].

2. Симметрия фононов кристаллов ППСР [9-11,37-41]. Взятые в качестве примера полные данные для Y-1237 приведены в табл. 8, а для других структур информация о том, какие атомы дают вклад в колебания с определенной симметрией, содержится в табл. 9.

3. Симметричная связь между слоевыми и объемными фононными модами, позволяющая установить генезис внутрислоевых и межслоевых объемных колебаний, их число и наличие расщепления вырожденных слоевых мод. Результаты анализа для всех ППСР в центре зоны Бриллюэна приведены в табл. 10.

2.1. Методы теоретико-группового анализа симметрии фононов

Для анализа симметрии нормальных колебаний кристалла в настоящее время развит целый ряд теоретико-групповых методов, позволяющих, в частности, установить правила отбора для спектров ИК-поглощения и спектров комбинационного рассеяния (КР) света.

2.1.1. Анализ симметрии фононов при $k = 0$

Чаще всего при анализе симметрии фононов ограничиваются точкой $k = 0$, поскольку, как правило, наибольший экспериментальный интерес представляют оптические спектры первого порядка, в которые дают вклад фононы с волновыми векторами, близкими к центру

зоны Бриллюэна. При этом используются три основных теоретико-групповых метода: метод фактор-группы [42], корреляционный метод [43,44] и теория перестановочной цветной симметрии [45,46].

Во всех этих методах анализируются только трансляционно-инвариантные колебательные возбуждения. Поэтому вместо того, чтобы анализировать полную пространственную группу кристалла $G = TF$ (T — нормальная подгруппа собственных трансляций), рассматривают лишь фактор-группу $F_T = G/T$, которая изоморфна точечной группе F кристалла. Фактор-группу F_T группы G по ее инвариантной подгруппе T образует множество смежных классов, определяемое разложением

$$G = T + (R_2|\mathbf{v}_2)T + \dots + (R_i|\mathbf{v}_i)T + \dots + (R_n|\mathbf{v}_n)T,$$

где $(R_i|\mathbf{v}_i)$ — представители смежных классов; операции точечной симметрии $R_i \in F$, а несобственные трансляции \mathbf{v}_i появляются лишь для несимметричных пространственных групп [47]. При этом подгруппа трансляций T является единичным элементом фактор-группы F_T . Фактор-группа F_T является группой симметрии одной примитивной ячейки, которая рассматривается как циклическая система [48]: т.е. предполагается, что противоположные грани этой элементарной ячейки эквивалентны.

В методе фактор-группы [42] симметричный анализ сводится к прямому применению всех операций симметрии $f = (R|\mathbf{v})$ фактор-группы F_T к каждому атому в элементарной ячейке и определению числа атомов $u(f)$, которые остаются инвариантными под действием определенной операции симметрии $f \in F_T$. При этом характеры приводимого представления Γ , по которому преобразуются элементы матрицы смещений атомов, определяются выражением $\chi(f) = u(f)\chi_V(f)$, где $\chi_V(f)$ — характер векторного представления точечной группы F для элемента f . Затем приводимое представление Γ разлагается на неприводимые представления (НП), по которым и преобразуются нормальные колебания решетки.

Для анализа симметрии нормальных колебаний кристаллической решетки в рамках корреляционного метода [43,44] вклад каждого набора атомов, находящихся в одной и той же позиции симметрии (позиции Уайкофа) в примитивной ячейке, учитывается отдельно. Локальная группа F_q симметрии такого набора атомов, называемого орбитой, является подгруппой фактор-группы кристалла $F_q \subseteq F_T$. Используя корреляционные таблицы [44], связывающие НП каждой точечной группы с неприводимыми представлениями ее подгрупп, можно получить симметрию фононов, индуцированных смещениями атомов данной орбиты. Эта процедура повторяется для всех позиций Уайкофа, занятых атомами в кристалле.

Корреляционный метод является более простым, чем метод фактор-группы, поскольку он не требует прямого применения операций симметрии к атомам кристалла. Анализ симметрии колебаний кристалла в рамках корреляционного метода сводится, фактически, к нахождению представлений точечной группы, индуцированных НП ее подгрупп, как это делается и при анализе колебаний молекул корреляционным мето-

дом. Различие, однако, связано с тем, что фактор-группа F_T и точечная группа F не совпадают, хотя и являются изоморфными [44].

В методе перестановочной цветной симметрии [45,46] производится построение таблиц НП, соответствующих точке $k = 0$, базисные функции которых являются линейными комбинациями компонент тензорного поля D_G^{TF} , заданного на атомах кристалла с пространственной группой G . В задаче о колебаниях решетки рассматривается прямое произведение $D_G^{TF} = D^{\text{perm}} \times D_V$ векторного представления D_V точечной группы F и перестановочного представления D^{perm} фактор-группы F_T . Используя теорию перестановочной цветной симметрии, авторы [46] построили таблицы всех НП при $k = 0$, содержащихся в D^{perm} , для всех возможных 230 типов фактор-групп F_T . В работе [45] были построены таблицы всех НП с $k = 0$, содержащихся в $D^{TF} = D^{\text{perm}} \times (D_V, D_A, D_V \times D_A)$, где D_V и D_A — векторные представления, соответствующие полярному и аксиальному векторам. Перестановочное представление D^{perm} фактор-группы F_T определяется независимо для каждой позиции Уайкофа, занятой атомами, и представляет собой приводимое представление фактор-группы F_T , индуцированное тождественным НП соответствующей локальной группы симметрии F_q .

Однако во многих случаях значительный интерес вызывает полный (а не только при $k = 0$) ТГА симметрии фононов [49]. Такой анализ необходим, в частности, для интерпретации оптических спектров второго порядка и симметричной классификации колебательных ветвей.

Заметим, что для анализа симметрии фононов с $k \neq 0$ для кристаллов с большим числом атомов в примитивной ячейке из указанных выше подходов метод фактор-группы оказывается чрезвычайно громоздким, а два других — вообще неприменимы.

2.1.2. Индуцированные зонные представления пространственных групп

Метод индуцированных зонных представлений пространственных групп является наиболее общим и вместе с тем наиболее простым, особенно для кристаллов с большим числом атомов в примитивной ячейке и для колебаний с произвольным волновым вектором k . Он включает в себя корреляционный метод и метод перестановочной цветной симметрии как частные случаи при $k = 0$. Метод индуцированных зонных представлений пространственных групп позволяет значительно упростить задачу о классификации колебаний решетки, поскольку в процедуру построения зонных представлений пространственной группы G не входит информация о размещении атомов конкретного кристалла по позициям Уайкофа; зонные представления строятся не для конкретной кристаллической структуры, а для пространственной группы G . Поэтому метод зонных представлений оказывается особенно эффективным при ТГА фононов в системах, симметрия которых описывается одной и той же пространственной группой, но у которых различна кристаллическая структура, т.е. размещение атомов по позициям симметрии.

Теория индуцированных зонных представлений была развита в работах [50-52] и подробно описана в монографии [53]. Эффективность этого подхода к анализу симметрии фононов в сложных системах была продемонстрирована как для ППСР [9-11,37-41], так и для полупроводниковых сверхрешеток [54].

Индукцированные зонные представления $\beta \uparrow G$ пространственной группы G — это представления, индуцированные НП β ее локальных подгрупп $G_q \subset G$. (В задаче о колебаниях кристаллической решетки зонные представления соответствуют нормальным колебаниям, индуцированным локальными атомными смещениями).

Как представление пространственной группы зонное представление есть прямая сумма ее НП, удовлетворяющая двум условиям: пространство этого представления содержит базисные векторы с волновыми векторами из всей зоны Бриллюэна; выполнены условия совместности для представлений, соответствующих точкам и направлениям симметрии зоны Бриллюэна. Итак, метод зонных представлений позволяет установить симметричную связь между локальными атомными смещениями и нормальными колебаниями решетки во всей зоне Бриллюэна. В корреляционном методе и методе перестановочной цветной симметрии эта связь устанавливается только для центра зоны Бриллюэна ($k = 0$, т.е. точка Γ).

Чтобы задать зонное представление $\beta \uparrow G$ в прямом пространстве (q -базис), необходимо указать соответствующую позицию Уайкофа q и неприводимое представление β локальной группы симметрии G_q . Таким образом в q -базисе зонное представление $\beta \uparrow G$ задается индексом (q, β) .

В обратном пространстве (k -базис) зонное представление, отвечающее (q, β) , задается наборами неприводимых представлений (k, γ) группы волнового вектора G_k (однозначно связанных с полными неприводимыми представлениями $(*k, \gamma)$ пространственной группы G), на которые раскладывается приводимое представление, индуцированное НП β локальной группы.

Зонное представление может быть полностью охарактеризовано заданием наборов НП, соответствующих относительно небольшому числу точек зоны Бриллюэна, входящих в совокупность K

$$k_1 (\gamma_1^{(1)}, \gamma_2^{(1)}, \dots), \quad k_2 (\gamma_1^{(2)}, \gamma_2^{(2)}, \dots), \quad k_i \in K. \quad (1)$$

По определению, в совокупность K входят неэквивалентные изолированные точки симметрии зоны Бриллюэна и по одному представителю точек, лежащих на других неэквивалентных элементах симметрии (линиях или плоскостях), если последние не содержат точек более высокой симметрии. В остальных точках зоны Бриллюэна зонные представления могут быть получены из условий совместности.

Следовательно, все зонные представления (включая и индуцированные представления) пространственных групп в k -базисе задаются индексом (1). Однако только те зонные представления, которые являются индуцированными, могут быть охарактеризованы также и индексом (q, β) в q -базисе. В этом случае можно ввести понятие простого зонного представления. Индуцированное зонное представление называется простым, если невозможно разложить пространство этого представления на подпространства, которые являются инвариантными под

действием операций симметрии g ($g \in G$) и которые, в свою очередь, сами являются пространствами некоторых индуцированных представлений. По определению, составное индуцированное представление является прямой суммой простых.

Все простые зонные представления могут быть построены индуцированием с НП локальных групп $G_{q'}$ сравнительно небольшого числа точек q' , образующих набор Q в ячейке Вигнера-Зейтца прямой решетки. В набор Q входят все неэквивалентные точки симметрии в ячейке Вигнера-Зейтца и по одному представителю всех неэквивалентных осей и плоскостей симметрии, которые не содержат точек симметрии.

Процедура построения простых зонных представлений подробно изложена в [53]. Таблицы простых и составных индуцированных представлений для всех 230 пространственных групп опубликованы в [55]. Они использовались для анализа симметрии фононов в рассматриваемых в обзоре системах.

2.2. Симметрия фононов изолированных слоев

Полный ТГА симметрии фононов в изолированных слоях ППСР был выполнен в работах [8-11] методом зонных представлений пространственных групп, описанным выше. Результаты анализа представлены в табл. 4-7.

При анализе симметрии колебаний изолированных слоев, образующих кристаллы ППСР, следует учесть, что слоевая группа DG23 является подгруппой соответствующей трехпериодической группы $G = C_{2v}^1(Pmm2)$, DG37 — подгруппа $G = D_{2h}^1(Pmmm)$, DG55 — подгруппа $G = C_{4v}^1(P4tm)$, а DG61 — подгруппа $G = D_{4h}^1(P4/mmm)$. Индуцированные зонные представления дупериодической группы DG могут быть получены из индуцированных зонных представлений соответствующей трехпериодической пространственной группы G [53].

Результаты полного теоретико-группового анализа симметрии фононов в изолированных слоях Y , BaO_{Ba} , $CuIO_{Cu1}$ и $CuOCuO'_{Cu}$, образующих кристалл $YBa_2Cu_3O_7$, приведены в табл. 4, 5 для точек высокой симметрии примитивной прямоугольной (двумерной) зоны Бриллюэна.

Таблицы 4, 5 имеют следующую структуру. В стб. 1 и 2 приведено размещение атомов по позициям Уайкофа (позиции симметрии в прямой решетке), указанным в стб. 3. В стб. 4 приведены символы Маллика тех НП точечных локальных групп симметрии соответствующих позиций Уайкофа, по которым преобразуются компоненты векторов локальных атомных смещений (x, y, z) . Остальные столбцы содержат индексы индуцированных представлений в k -базисе. При этом в первой строке приведены символы точек в k -пространстве (волновые векторы), а в следующих строках даны индексы НП групп волнового вектора, которые определяют симметрию нормальных колебаний.

Под каждой из табл. 4, 5 приведена дополнительная информация: векторы основных трансляций a_1 , координаты и локальные группы симметрии занятых позиций Уайкофа в прямой решетке и аналогичные данные для обратной решетки. Векторы основных трансляций a_i прямой решетки и b_i обратной решетки даны в единицах (a, b) и $(2\pi/a, 2\pi/b)$ соответственно. Координаты точек в прямой и обратной

Симметрия фононов в слоях $\text{CuI} \text{O}_{\text{CuI}}$ и Y

$\text{CuI} \text{O}_{\text{CuI}}$	Y	$P2/m2/m2/m(DG37)$		Γ	X	Y	S
1	2	3	4	5	6	7	8
CuI	-	$1a$	$b_{1u}(z)$	2^-	2^-	2^-	2^-
			$b_{2u}(y)$	4^-	4^-	4^-	4^-
			$b_{3u}(x)$	3^-	3^-	3^-	3^-
O_{CuI}	-	$1e$	$b_{1u}(z)$	2^-	2^-	3^+	3^+
			$b_{2u}(y)$	4^-	4^-	1^+	1^+
			$b_{3u}(x)$	3^-	3^-	2^+	2^+
-	Y	$1f$	$b_{1u}(z)$	2^-	4^+	3^+	1^-
			$b_{2u}(y)$	4^-	2^+	1^+	3^-
			$b_{3u}(x)$	3^-	1^+	2^+	4^-

 $a_1(10), a_2(01)$ $D_{2h}(mmm) - a(0, 0, 0), e(0, \frac{1}{2}, 0), f(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0);$ $b_1(10), b_2(01)$ $D_{2h}(mmm) - \Gamma(0, 0), X(\frac{1}{2}, 0), Y(0, \frac{1}{2}), S(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Таблица 5

Симметрия фононов в слоях $\text{Cu}(\text{O}_{\text{Cu}})_2$ и BaO

$\text{Cu}(\text{O}_{\text{Cu}})_2$	Ba	$P2mm(DG23)$		Γ	X	Y	S
1	2	3	4	5	6	7	8
Cu	O_{Ba}	$1a$	$a_1(z)$	1	1	1	1
			$b_2(y)$	3	3	3	3
			$b_1(x)$	4	4	4	4
O'_{Cu}	-	$1b$	$a_1(z)$	1	1	3	3
			$b_2(y)$	3	3	1	1
			$b_1(x)$	4	4	2	2
O_{Cu}	-	$1c$	$a_1(z)$	1	4	1	4
			$b_2(y)$	3	2	3	2
			$b_1(x)$	4	1	4	1
-	Ba	$1d$	$a_1(z)$	1	4	3	2
			$b_2(y)$	3	2	1	4
			$b_1(x)$	4	1	2	3

 $a_1(10), a_2(01)$ $C_{2v}(2mm) - a(0, 0, z), b(0, \frac{1}{2}, z), c(\frac{1}{2}, 0, z), d(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0);$ $b_1(10), b_2(01)$ $C_{2v}(2mm) - \Gamma(0, 0), X(\frac{1}{2}, 0), Y(0, \frac{1}{2}), S(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Симметрия фононов в слоях $\text{CuI}(\text{OCuI})_2$, Ca и TiO

$\text{CuI}(\text{OCuI})_2$	Ca	TiO	$P4/mmm(DG61)$		Γ	M	X
1	2	3	4	5	6	7	8
CuI	Ca	Tl	1a	$a_{2u}(z)$ $e_u(x, y)$	3^- 5^-	3^- 5^-	2^- $3^-, 4^-$
-	-	OTl	1c	$a_{2u}(z)$ $e_u(x, y)$	3^- 5^-	2^- 5^-	3^+ $1^+, 2^+$
OCuI	-	-	2f	$b_{1u}(z)$ $b_{2u}(y)$ $b_{3u}(x)$	$3^-, 4^-$ 5^- 5^-	5^+ $1^+, 2^+$ $3^+, 4^+$	$2^-, 3^+$ $1^+, 3^-$ $2^+, 4^-$

 $a_1(10), a_2(01)$ $C_{4v}(4mm) - a(0, 0, 0), c(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), f(0, \frac{1}{2}, 0)$ $b_1(10), b_2(01)$ $D_{4h}(4/mmm) - \Gamma(0, 0), M(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}); D_{2h}(2mm) - X(0, \frac{1}{2})$

Таблица 7

Симметрия фононов в слоях $\text{Cu}(\text{OCu})_2$, BiO/TiO и SrO/BaO*/LaO

$\text{Cu}(\text{OCu})_2$	BiO/TiO	SrO/BaO/LaO	$P4mm(DG55)$		Γ	M	X
1	2	3	4	5	6	7	8
Cu	Bi/Tl	Sr/Ba/La	1a	$a_1(z)$ $e(x, y)$	1 5	1 5	1 3, 4
-	OBi/Tl	OSr/Ba/La	1b	$a_1(z)$ $e(x, y)$	1 5	1 5	3 1, 2
OCu	-	-	2c	$a_1(z)$ $b_2(y)$ $b_1(x)$	1, 2 5 5	5 1, 2 3, 4	1, 3 1, 4 2, 3

 $a_1(10), a_2(01)$ $C_{4v}(4mm) - a(0, 0, z), b(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z), c(0, \frac{1}{2}, z)$ $b_1(10), b_2(01)$ $C_{4v}(4mm) - \Gamma(0, 0), M(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}); C_{2v}(2mm) - X(0, \frac{1}{2})$ * В соединениях $\text{TiBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ атомы Ba и OBa меняются местами и занимают позиции Уайкофа b и a соответственно.

решетке приведены в единицах векторов a_i и b_i ; соответственно. Индексы НП слоевой группы даны в согласии с индексами НП соответствующей трехпериодической группы G . В табл. 4, 5, а также табл. 6–8, индексы НП пространственных групп следуют работе [56], индексы НП точечных групп даны по [57], а обозначение позиций Уайкофа q совпадает с приведенным в Интернациональных таблицах [58].

Воспользовавшись табл. 4, 5, можно записать полное колебательное представление в любой точке симметрии зоны Бриллюэна.

Так, например, для слоя $\text{Cu}(\text{O}_{\text{Cu}})_2$ кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ эти представления имеют вид:

$$\begin{aligned}\Gamma &= 3\Gamma_1 + 3\Gamma_3 + 3\Gamma_4, \\ X &= 3X_1 + X_2 + 2X_3 + 3X_4, \\ Y &= 3Y_1 + Y_2 + 3Y_3 + 2Y_4, \\ S &= 3S_1 + 2S_2 + 2S_3 + 2S_4.\end{aligned}\quad (2)$$

Аналогичные результаты для слоев Ca , $\text{Cu}1(\text{O}_{\text{Cu}1})_2$, BiO_{Bi} , TlO_{Tl} , SrO_{Sr} , BaO_{Ba} , $\text{Cu}(\text{O}_{\text{Cu}})_2$, LaO_{La} , входящих в лантановые, таллиевые и висмутовые ППСР, приведены в табл. 6, 7 для точек высокой симметрии квадратной зоны Бриллюэна. Структура табл. 6, 7 такая же как и у табл. 4, 5.

Соответствующие колебательные представления в центре зоны Бриллюэна для полных наборов слоев перовскито-подобных ВТСП представлены в табл. 3.

Нормальные колебания изолированных слоев можно разделить на «акустические» и «оптические» нормальные колебания. Мы будем называть моды, соответствующие движению слоя как целого акустическими колебаниями, а остальные — оптическими. Следует отметить, что моноатомные слои (например, слои Y) дают только акустические моды. Слои, содержащие $N_i > 1$ неэквивалентных атомов, приводят к появлению дополнительно $3(N_i - 1)$ оптических мод.

Табл. 4–7 позволяют также установить, какие атомы и какие локальные атомные смещения вносят вклады в колебания с данной симметрией. Это особенно важно для интерпретации колебательных спектров. Например, из табл. 4 следует, что для слоя $\text{Cu}1\text{O}_{\text{Cu}1}$ в точке S зоны Бриллюэна колебание с симметрией S_2^- индуцируется смещениями по оси z атомов $\text{Cu}1$, в то время как мода с симметрией S_1^+ индуцируется y -смещениями атомов $\text{O}_{\text{Cu}1}$.

2.3. Симметрия фононов в кристаллах перовскито-подобных сверхпроводников

С помощью аналогичной процедуры была получена симметрия фононов в кристаллах различных семейств ППСР [8–11, 37–41]. Отметим, что симметрия фононов в центре зоны Бриллюэна и соответствующие правила отбора для ИК и КР-спектров первого порядка были установлены также в целом ряде работ (см., например, [59–66]).

Для примера приводим табл. 8, в которой представлена симметрия фононов в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Структура табл. 8 такая же, как и табл. 4–7.

Из табл. 8 можно получить полные колебательные представления в любых точках симметрии зоны Бриллюэна. Например, в точках Γ , Z и Y колебательные представления имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}\Gamma &= 5\Gamma_1^+ + 5\Gamma_3^+ + 5\Gamma_4^+ + 8\Gamma_2^- + 8\Gamma_3^- + 8\Gamma_4^-, \\ Y &= 7Y_1^+ + 4Y_2^+ + 7Y_3^+ + 3Y_4^+ + 2Y_1^- + 6Y_2^- + 4Y_3^- + 6Y_4^-, \end{aligned}$$

$$Z = 7Z_1^+ + 7Z_3^+ + 7Z_4^+ + 6Z_2^- + 6Z_3^- + 6Z_4^-, \quad (3)$$

где в точке Γ соответствие между двумя общепринятыми системами обозначений следующее: $\Gamma_1^+ = A_g$, $\Gamma_3^+ = B_{2g}$, $\Gamma_4^+ = B_{3g}$, $\Gamma_2^- = B_{1u}$, $\Gamma_3^- = B_{2u}$, $\Gamma_4^- = B_{3u}$.

Набор таблиц, содержащих результаты ТГА симметрии фононов для висмутовых, таллиевых и лантановых соединений, приведен в [9-11, 37-41]. Часть информации, полученной из этих таблиц, содержится в табл. 9 и 10. В табл. 9 приведены колебательные представления рассматриваемых кристаллов в центре зоны Бриллюэна, а также правила отбора для оптических спектров первого порядка. В табл. 10 указано, какие атомы дают вклады в колебания с заданной симметрией.

Таблица 8

Симметрия фононов в кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

$D_{2h}^1(Pmmm)$		Γ	X	Y	Z	S	T	U	R
Cu1	1c	$b_{1u}(z)$	2 ⁻	2 ⁻	2 ⁻	1 ⁺	2 ⁻	1 ⁺	1 ⁺
		$b_{2u}(y)$	4 ⁻	4 ⁻	4 ⁻	3 ⁺	4 ⁻	3 ⁺	3 ⁺
		$b_{3u}(x)$	3 ⁻	3 ⁻	3 ⁻	4 ⁺	3 ⁻	4 ⁺	4 ⁺
Y	1f	$b_{1u}(z)$	2 ⁻	4 ⁺	3 ⁺	2 ⁻	1 ⁻	3 ⁺	4 ⁺
		$b_{2u}(y)$	4 ⁻	2 ⁺	1 ⁺	4 ⁻	3 ⁻	1 ⁺	2 ⁺
		$b_{3u}(x)$	3 ⁻	1 ⁺	2 ⁺	3 ⁻	4 ⁻	2 ⁺	1 ⁺
OCu1	1g	$b_{1u}(z)$	2 ⁻	2 ⁻	3 ⁺	1 ⁺	3 ⁺	4 ⁻	1 ⁺
		$b_{2u}(y)$	4 ⁻	4 ⁻	1 ⁺	3 ⁺	1 ⁺	2 ⁻	3 ⁺
		$b_{3u}(x)$	3 ⁻	3 ⁻	2 ⁺	4 ⁺	2 ⁺	1 ⁻	4 ⁺
OBa Cu	2q	$a_1(z)$	1 ⁺ , 2 ⁻	1 ⁺ , 2 ⁻	1 ⁺ , 2 ⁻	1 ⁺ , 2 ⁻	1 ⁺ , 2 ⁻	1 ⁺ , 2 ⁻	1 ⁺ , 2 ⁻
		$b_1(x)$	3 ⁻ , 4 ⁺	3 ⁻ , 4 ⁺	3 ⁻ , 4 ⁺	3 ⁻ , 4 ⁺	3 ⁻ , 4 ⁺	3 ⁻ , 4 ⁺	3 ⁻ , 4 ⁺
		$b_2(y)$	3 ⁺ , 4 ⁻	3 ⁺ , 4 ⁻	3 ⁺ , 4 ⁻	3 ⁺ , 4 ⁻	3 ⁺ , 4 ⁻	3 ⁺ , 4 ⁻	3 ⁺ , 4 ⁻
O'Cu	2r	$a_1(z)$	1 ⁺ , 2 ⁻	1 ⁺ , 2 ⁻	3 ⁺ , 4 ⁻	1 ⁺ , 2 ⁻	3 ⁺ , 4 ⁻	3 ⁺ , 4 ⁻	1 ⁺ , 2 ⁻
		$b_1(x)$	3 ⁻ , 4 ⁺	3 ⁻ , 4 ⁺	1 ⁻ , 2 ⁺	3 ⁻ , 4 ⁺	1 ⁻ , 2 ⁺	1 ⁻ , 2 ⁺	3 ⁻ , 4 ⁺
		$b_2(y)$	3 ⁺ , 4 ⁻	3 ⁺ , 4 ⁻	1 ⁺ , 2 ⁻	3 ⁺ , 4 ⁻	1 ⁺ , 2 ⁻	1 ⁺ , 2 ⁻	3 ⁺ , 4 ⁻
OCu	2s	$a_1(z)$	1 ⁺ , 2 ⁻	3 ⁻ , 4 ⁺	1 ⁺ , 2 ⁻	1 ⁺ , 2 ⁻	3 ⁻ , 4 ⁺	1 ⁺ , 2 ⁻	3 ⁻ , 4 ⁺
		$b_1(x)$	3 ⁻ , 4 ⁺	1 ⁺ , 2 ⁻	3 ⁻ , 4 ⁺	3 ⁻ , 4 ⁺	1 ⁺ , 2 ⁻	3 ⁻ , 4 ⁺	1 ⁺ , 2 ⁻
		$b_2(y)$	3 ⁺ , 4 ⁻	1 ⁻ , 2 ⁺	3 ⁺ , 4 ⁻	3 ⁺ , 4 ⁻	1 ⁻ , 2 ⁺	3 ⁺ , 4 ⁻	1 ⁻ , 2 ⁺
Ba	2t	$a_1(z)$	1 ⁺ , 2 ⁻	3 ⁻ , 4 ⁺	3 ⁺ , 4 ⁻	1 ⁺ , 2 ⁻	1 ⁻ , 2 ⁺	3 ⁺ , 4 ⁻	3 ⁻ , 4 ⁺
		$b_1(x)$	3 ⁻ , 4 ⁺	1 ⁺ , 2 ⁻	1 ⁻ , 2 ⁺	3 ⁻ , 4 ⁺	3 ⁺ , 4 ⁻	1 ⁻ , 2 ⁺	1 ⁺ , 2 ⁻
		$b_2(y)$	3 ⁺ , 4 ⁻	1 ⁻ , 2 ⁺	1 ⁺ , 2 ⁻	3 ⁺ , 4 ⁻	3 ⁻ , 4 ⁺	1 ⁺ , 2 ⁻	1 ⁻ , 2 ⁺

$a_1(100)$, $a_2(010)$, $a_3(001)$

$D_{2h}(mmm) - c(0, 0, \frac{1}{2})$, $f(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $g(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $C_{2v}(2mm) - q(0, 0, z)$, $r(0, \frac{1}{2}, z)$,

$s(\frac{1}{2}, 0, z)$, $t(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z)$.

$b_1(100)$, $b_2(010)$, $b_3(001)$

$D_{2h}(mmm) - \Gamma(0, 0, 0)$, $X(\frac{1}{2}, 0, 0)$, $Y(0, \frac{1}{2}, 0)$, $Z(0, 0, \frac{1}{2})$, $S(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $T(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$,

$U(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $R(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Колебательные представления в центре зоны Бриллюэна перовскито-подобных сверхпроводящих и родственных им соединений; правила отбора для оптических спектров первого порядка

Соединения	Простр. группа*	Γ_{ac}	Γ_{opt}		$\Gamma_{opt} = \Gamma_{interl} + \Gamma_{intra}^{**}$
			Γ_{interl}	Γ_{intra}	
La-214	D_{4h}^{17}	$A_{2u} + E_u$	$A_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u$	$A_{1g} + E_g + 2A_{2u} + B_{2u} + 3E_u$	$2A_{1g}(xx, yy, zz) + 2E_g(xz, yz) + 3A_{2u}(z) + B_{2u} + 4E_u(x, y)$
Y-1236	D_{4h}^1	$A_{2u} + E_u$	$2A_{1g} + 2E_g + 3A_{2u} + 3E_u$	$2A_{1g} + B_{1g} + 3E_g + 2A_{2u} + B_{2u} + 3E_u$	$4A_{1g}(xx, yy, zz) + B_{1g}(xx, yy) + 5E_g(xz, yz) + 5A_{2u}(z) + B_{2u} + 6E_u(x, y)$
Y-1237	D_{2h}^1	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$	$2A_g + 2B_{2g} + 2B_{3g} + 3B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u}$	$3A_g + 3B_{2g} + 3B_{3g} + 4B_{1u} + 4B_{2u} + 4B_{3u}$	$5A_g(xz, yy, zz) + 5B_{2g}(xz) + 5B_{3g}(yz) + 7B_{1u}(z) + 7B_{2u}(y) + 7B_{3u}(x)$
Tl-1201	D_{4h}^1	$A_{2u} + E_u$	$A_{1g} + E_g + 2A_{2u} + 2E_u$	$A_{1g} + E_g + 3A_{2u} + B_{2u} + 4E_u$	$2A_{1g}(zz, yy, zz) + 2E_g(xz, yz) + 5A_{2u}(z) + B_{2u} + 6E_u(x, y)$
Tl-1212	D_{4h}^1	$A_{2u} + E_u$	$2A_{1g} + 2E_g + 3A_{2u} + 3E_u$	$2A_{1g} + B_{1g} + 3E_g + 3A_{2u} + B_{2u} + 4E_u$	$4A_{1g}(xx, yy, zz) + B_{1g}(xx, yy) + 5E_g(xz, yz) + 6A_{2u}(z) + B_{2u} + 7E_u(x, y)$
Tl-1223	D_{4h}^1	$A_{2u} + E_u$	$3A_{1g} + 3E_g + 4A_{2u} + 4E_u$	$2A_{1g} + B_{1g} + 3E_g + 4A_{2u} + 2B_{2u} + 6E_u$	$5A_{1g}(xx, yy, zz) + B_{1g}(xx, yy) + 6E_g(xz, yz) + 8A_{2u}(z) + 2B_{2u} + 10E_u(x, y)$
Bi/Tl-2201	D_{4h}^{17}	$A_{2u} + E_u$	$2A_{1g} + 2E_g + 2A_{2u} + 2E_u$	$2A_{1g} + 2E_g + 3A_{2u} + B_{2u} + 4E_u$	$4A_{1g}(xx, yy, zz) + 4E_g(xz, yz) + 5A_{2u}(z) + B_{2u} + 6E_u(x, y)$
Bi/Tl-2212	D_{4h}^{17}	$A_{2u} + E_u$	$3A_{1g} + 3E_g + 3A_{2u} + 3E_u$	$3A_{1g} + B_{1g} + 4E_g + 3A_{2u} + B_{2u} + 4E_u$	$6A_{1g}(xx, yy, zz) + B_{1g}(xx, yy) + 7E_g(xz, yz) + 6A_{2u}(z) + B_{2u} + 7E_u(x, y)$
Bi/Tl-2223	D_{4h}^{17}	$A_{2u} + E_u$	$4A_{1g} + 4E_g + 4A_{2u} + 4E_u$	$3A_{1g} + B_{1g} + 4E_g + 4A_{2u} + 2B_{2u} + 6E_u$	$7A_{1g}(xx, yy, zz) + B_{1g}(xx, yy) + 8E_g(xz, yz) + 8A_{2u}(z) + 2B_{2u} + 10E_u(x, y)$
Bi-4413	D_{4h}^1	$A_{2u} + E_u$	$5A_{1g} + 5E_g + 6A_{2u} + 6E_u$	$5A_{1g} + B_{1g} + 6E_g + 6A_{2u} + 2B_{2u} + 8E_u$	$10A_{1g}(xx, yy, zz) + B_{1g}(xx, yy) + 11E_g(xz, yz) + 12A_{2u}(z) + 2B_{2u} + 14E_u(x, y)$

* Приведенные пространственные группы соответствуют приближенным симметриям для висмутовых и Tl-2201 структур, используемым в настоящей работе
 ** В скобках указаны ненулевые компоненты тензора поляризуемости для КР-активных колебаний и ориентация дипольных моментов для ИК-активных колебаний

Вклады атомов в колебания определенной симметрии
для лантановых, иттриевых, висмутовых и галлиевых
перовскито-подобных сверхпроводящих и родственных им соединений

Соединения	$A_{1g}(A_g),*$ $E_g(B_{2g}, B_{3g})$	B_{1g}	$A_{2u}(B_{1u}),$ $E_u(B_{2u}, B_{3u})$	B_{2u}
La-214	La, O_{La}	-	La, Cu, O_{La}, O_{Cu}	-
Y-1236	Ba, Cu, O_{Ba}, O_{Cu}	O_{Cu}	Y, Ba, Cu, Cu1, O_{Ba}, O_{Cu}	O_{Cu}
Y-1237	Ba, Cu, O_{Ba}, O_{Cu}, O'_{Cu}	-	Y, Ba, Cu, Cu1, $O_{Ba}, O_{Cu}, O'_{Cu}, O_{Cu1}$	-
Tl-1201	Ba, O_{Ba}	-	Tl, Ba, Cu, O_{Tl}, O_{Ba}, O_{Cu}	O_{Cu}
Tl-1212	Ba, Cu, O_{Ba}, O_{Cu}	O_{Cu}	Tl, Ba, Cu, Ca, O_{Tl}, O_{Ba}, O_{Cu}	O_{Cu}
Tl-1223	Ba, Cu, Ca, O_{Ba}, O_{Cu}	O_{Cu}	Tl, Ba, Cu, Cu1, Ca, $O_{Tl}, O_{Ba}, O_{Cu}, O_{Cu1}$	$O_{Cu},$ O_{Cu1}
$Bi_{1-x}M_xO_8$	Bi, $O_{Bi}, O_{Bi1/M}$	-	Bi, Bi1/M, $O_{Bi}, O_{Bi1/M}$	-
Bi/Tl-2201	Bi/Tl, Sr/Ba, $O_{Bi/Tl},$ $O_{Sr/Ba}$	-	Bi/Tl, Cu, Sr/Ba, $O_{Bi/Tl}, O_{Cu},$ $O_{Sr/Ba}$	O_{Cu}
Bi/Tl-2212	Bi/Tl, Cu, Sr/Ba, $O_{Bi/Tl}, O_{Cu},$ $O_{Sr/Ba}$	O_{Cu}	Bi/Tl, Cu, Ca, Sr/Ba, $O_{Bi/Tl}, O_{Cu},$ $O_{Sr/Ba}$	O_{Cu}
Bi/Tl-2223	Bi/Tl, Cu, Ca, Sr/Ba, $O_{Bi/Tl}, O_{Cu},$ $O_{Sr/Ba}$	O_{Cu}	Bi/Tl, Cu, Ca, Sr/Ba, Cu1, $O_{Bi/Tl}, O_{Cu},$ $O_{Sr/Ba}, O_{Cu1}$	$O_{Cu},$ O_{Cu1}
Bi-4413	$Bi^{I,II}, Cu^{II},$ $Sr^{I,II},$ $O_{Bi}^{I,II}, O_{Cu}^{II},$ $O_{Sr}^{I,II}$	O_{Cu}^{II}	$Bi^{I,II}, Cu^{I,II}, Ca^{II},$ $Sr^{I,II},$ $O_{Bi}^{I,II}, O_{Cu}^{I,II},$ $O_{Sr}^{I,II}$	$O_{Cu}^{I,II}$

* Обозначения неприводимых представлений для тетрагональной и ромбоэдрической сингоний совпадают, для ромбической — они приведены в скобках.

2.4. Симметричная связь между слоевыми и объемными колебаниями

Поскольку для всех рассматриваемых кристаллов группы симметрии изолированных слоев являются подгруппами пространственной группы кристалла как целого (слоевые группы DG23 и DG37 — подгруппы D_{2h}^1 , а DG55 и DG61 — подгруппы D_{4h}^{17}) соответствие между нормальными колебаниями кристалла и изолированного слоя может быть найдено процедурой индуцирования с подгруппы на группу [53]. Результаты такого анализа приведены в табл. 3. Ниже эта процедура рассматривается на примере кристалла $YBa_2Cu_3O_7$.

Колебания слоя атомов Y переходят в объемные колебания по следующему закону:

$$\Gamma_2^- \rightarrow \Gamma_2^- + Z_2^-; \quad \Gamma_3^- \rightarrow \Gamma_3^- + Z_3^-; \quad \Gamma_4^- \rightarrow \Gamma_4^- + Z_4^-, \quad (4a)$$

в то время как соответствие между колебаниями слоя Cu_1O_{Cu1} и индуцированными ими объемными колебаниями следующее:

$$\Gamma_2^- \rightarrow \Gamma_2^- + Z_1^-; \quad \Gamma_3^- \rightarrow \Gamma_3^- + Z_4^+; \quad \Gamma_4^- \rightarrow \Gamma_4^- + Z_4^+. \quad (4b)$$

Аналогичные соотношения для колебаний слоев $Cu(O_{Cu})_2$ и BaO имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &\rightarrow \Gamma_1^+ + \Gamma_2^- + Z_1^+ + Z_2^-, \\ \Gamma_3 &\rightarrow \Gamma_3^+ + \Gamma_4^- + Z_3^+ + Z_4^-, \\ \Gamma_4 &\rightarrow \Gamma_4^+ + \Gamma_3^- + Z_4^+ + Z_3^-. \end{aligned} \quad (4c)$$

Учитывая слоевое строение кристаллов ППСР, можно предположить, что спектр нормальных колебаний этих систем разделяется на группы внутрислоевых и межслоевых мод. Последние являются суперпозицией смещений различных слоев друг относительно друга. Поскольку акустические моды слоя в центре зоны Бриллюна соответствуют смещениям слоя как целого, они переходят в межслоевые кристаллические моды. Оптические моды слоя переходят во внутрислоевые моды кристалла.

Таким образом, для слоя атомов Y соответствие между слоевыми (Γ_L) и объемными кристаллическими (Γ_C) модами имеет следующий вид

$$\begin{aligned} \Gamma_L &= \Gamma_{ac} + \Gamma_{opt} = (B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}) + (0) \rightarrow \\ &\rightarrow \Gamma_C = \Gamma_{interl} + \Gamma_{intra} = (B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}) + (0). \end{aligned} \quad (5)$$

а для слоя Cu_1O_{Cu1} —

$$\begin{aligned} \Gamma_L &= \Gamma_{ac} + \Gamma_{opt} = (B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}) + (B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}) \rightarrow \\ &\rightarrow \Gamma_C = \Gamma_{interl} + \Gamma_{intra} = (B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}) + (B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}). \end{aligned} \quad (6)$$

Аналогично для слоя $Cu(O_{Cu})_2$ соответствие между модами запишется в виде

$$\begin{aligned} \Gamma_L &= \Gamma_{ac} + \Gamma_{opt} = (A_1 + B_1 + B_2) + (2A_1 + 2B_1 + 2B_2) \rightarrow \\ &\rightarrow \Gamma_C = \Gamma_{interl} + \Gamma_{intra} = (A_g + B_{1u} + B_{2g} + B_{3u} + B_{3g} + B_{2u}) + \end{aligned}$$

$$+2(A_g + B_{1u} + B_{2g} + B_{3u} + B_{3g} + B_{2u}), \quad (7)$$

а для слоя BaO_{Ba} — в виде

$$\begin{aligned} \Gamma_L &= \Gamma_{\text{ac}} + \Gamma_{\text{opt}} = (A_1 + B_1 + B_2) + (A_1 + 2B_1 + 2B_2) \rightarrow \\ \rightarrow \Gamma_C &= \Gamma_{\text{interl}} + \Gamma_{\text{intra}} = (A_g + B_{1u} + B_{2g} + B_{3u} + B_{3g} + B_{2u}) + \\ &+ (A_g + B_{1u} + B_{2g} + B_{3u} + B_{3g} + B_{2u}). \end{aligned} \quad (8)$$

Суммируя вклады от всех слоев для кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, в полном колебательном представлении в точке Γ зоны Бриллюэна можно выделить вклады акустических, межслоевых и внутрислоевых оптических колебаний:

$$\begin{aligned} \Gamma_C &= \Gamma_{\text{ac}} + \Gamma_{\text{interl}} + \Gamma_{\text{intra}} = (B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}) + \\ &+ (2A_g + 3B_{1u} + 2B_{2g} + 3B_{3u} + 2B_{3g} + 3B_{2u}) + \\ &+ (3A_g + 4B_{1u} + 3B_{2g} + 4B_{3u} + 3B_{3g} + 4B_{2u}). \end{aligned} \quad (9)$$

Аналогичные формулы для остальных ППСП приведены в табл. 9.

Таким образом, результаты ТГА, основанного на слоевом подходе, сводятся к следующему [8–11].

1. В ППСП, которые представляют собой слоистые структуры, объемные кристаллические моды могут быть разделены на 3 акустических колебания, $3(N_L - 1)$ межслоевых оптических колебаний, индуцированных акустическими колебаниями слоев, и $3(N_A - N_L)$ внутрислоевых оптических колебаний, индуцированных оптическими колебаниями слоев. Здесь N_L — число слоев в примитивной ячейке, а N_A — полное число атомов в примитивной ячейке.

Поскольку данный вывод имеет общий характер и применим к любым слоистым кристаллам, полное колебательное представление в таких структурах может быть представлено в виде

$$\Gamma = 3\Gamma_{\text{ac}} + 3(N_L - 1)\Gamma_{\text{interl}} + 3(N_A - N_L)\Gamma_{\text{intra}}. \quad (10)$$

2. Из соотношений (4) следует, что при переходе от слоя к кристаллу часть слоевых оптических мод расщепляется, образуя давидовские дублеты. При этом для кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ существует 9 дублетов; компоненты трех дублетов имеют симметрию $\Gamma_1^+(A_g)$ и $\Gamma_2^-(B_{1u})$, компоненты трех других дублетов — симметрию $\Gamma_3^+(B_{3g})$ и $\Gamma_4^-(B_{2g})$, и наконец, еще трех дублетов — симметрию $\Gamma_4^+(B_{2g})$ и $\Gamma_3^-(B_{3u})$.

Поскольку пространственная группа слоев $\text{Cu}(\text{O}_{\text{Cu}})_2$ и BaO_{Ba} не содержит инверсии, слоевые моды $\Gamma_1(A_1)$, $\Gamma_3(B_2)$ и $\Gamma_4(B_1)$ активны как в ИК-спектрах, так и в КР-спектрах изолированных слоев. В то же самое время группа симметрии кристалла содержит инверсию. Поэтому в соответствующих давидовских дублетах, индуцированных слоевыми оптическими модами, четные компоненты $\Gamma_1^+(A_g)$, $\Gamma_3^+(B_{3g})$ и $\Gamma_4^+(B_{2g})$, активны только в КР-спектрах, а нечетные компоненты $\Gamma_2^-(B_{1u})$, $\Gamma_4^-(B_{2u})$ и $\Gamma_3^-(B_{3u})$ активны только в ИК-спектрах.

3. В случае малого межслоевого взаимодействия внутрислоевые колебания должны быть практически бездисперсионными вдоль направления симметрии $\Gamma-Z$ — соотношения (4а–4с).

Таблица 11
Сопоставление результатов обычного ТГА и ТГА, основанного на слоевом подходе

Метод ТГА	Колебательное представление	Давыдовские дублеты	Дисперсия колебаний
Обычный ТГА	$3\Gamma_{ac} + (3N - 3)\Gamma_{opt}$	не дает информации	не дает информации
Слоевой подход	$3\Gamma_{ac} + 15\Gamma_{interl} + 21\Gamma_{intra}$	$3(A_g, B_{1u}),$ $3(B_{3g}, B_{2u}),$ $3(B_{2g}, B_{3u})$	21 внутрислоевая мода имеет слабую дисперсию вдоль $\Gamma-Z$
	$3\Gamma_{ac} + 3(N_L - 1)\Gamma_{interl} + 3(N_A - N_L)\Gamma_{intra}$	Оптические моды слоев без инверсии порождают дублеты в кристалле с центром инверсии	Внутрислоевые моды кристалла имеют слабую дисперсию вдоль направления, перпендикулярного слоям

Таким образом ТГА, основанный на слоевом подходе, позволяет получить дополнительную информацию о колебательных спектрах слоистых кристаллов, которая в принципе не может содержаться в выводах, получаемых из анализа кристалла как целого. Сравнительный анализ возможностей этих двух подходов представлен в табл. 11.

Отметим, что результаты ТГА, изложенные в пп. 1-3, были получены с использованием указанного выше (табл. 3) способа разбиения кристалла на отдельные слои. При ином выборе способа разбиения результаты ТГА (в частности, число межслоевых и внутрислоевых мод, зависящее от N_L , и количество давыдовских дублетов) могут оказаться другими. Поэтому одним из критериев правильности того или иного способа разбиения кристалла на отдельные слои является совпадение числа межслоевых и внутрислоевых мод и давыдовских дублетов, предсказанных ТГА и полученных другими независимыми методами, например, теоретическими (динамические расчеты, в которых слоевое строение искусственно не закладывалась), а также экспериментальными (ИК- и КР-спектроскопия, рассеяние нейтронов).

В заключение этого раздела укажем следующие критерии отнесения объемных мод к внутрислоевым и межслоевым:

а) межслоевые моды имеют заметную дисперсию по всем направлениям в зоне Бриллюэна и не образуют давыдовских дублетов с близкими по частоте компонентами;

б) внутрислоевые моды имеют дисперсию, меньшую вдоль направления $\Gamma-Z$, чем вдоль других направлений в зоне Бриллюэна. Внутрислоевые моды слоев без инверсии обнаруживают давыдовские расщепления. При этом величина давыдовского расщепления для конкретных внутрислоевых мод и их дисперсия вдоль $\Gamma-Z$ определяются величинами соответствующих межслоевых взаимодействий.

Эти вопросы будут обсуждаться в разд. 3.

3. Колебательная подсистема перовскито-подобных сверхпроводников

В настоящее время вряд ли возможно перечислить все работы, в которых исследовались колебательные спектры ППСР-соединений. При этом наибольшее внимание уделялось системе Y-123 и изоструктурным ей соединениям. В обзорах, посвященных исследованию спектров КР [10,59,67-69] и ИК-спектров [66], содержатся обширные списки публикаций и приводятся основные результаты, полученные при исследовании фоновой подсистемы ППСР. В данной работе мы лишь конспективно обсудим КР-спектры ППСР, уделяя основное внимание анализу различных проявлений в фоновых спектрах явно выраженной структурной особенности ППСР-соединений, а именно — их слоевого строения. Данная проблема в обзорных работах подробно еще не обсуждалась.

3.1. Комбинационное рассеяние света в перовскито-подобных сверхпроводниках

Отметим сначала некоторые общие особенности комбинационного рассеяния света в ППСР-соединениях.

Поскольку структуры ППСР центросимметричны, в спектрах КР этих соединений активны только четные колебания. Из результатов

ТГА следует, что вклад в КР вносят только те атомы, которые образуют инверсионно-симметричные пары (табл. 10). Следовательно, если слой входит в примитивную ячейку четное число раз, то колебания его атомов активны в КР. Например, у соединения $YBa_2Cu_3O_7$ (в примитивную ячейку входят по одному разу слои Y и $Cu_1O_{Cu_1}$, и дважды — слои CuO_{Cu} и O'_{Cu} и BaO_{Ba}) в спектрах КР проявляются колебания атомов Cu, O_{Cu} , O'_{Cu} , Ba и O_{Ba} , а в спектрах $TlBa_2CuO_5$ (со слоями TlO_{Tl} , $2BaO_{Ba}$, $Cu_1(O_{Cu_1})_2$) активны лишь колебания атомов Ba и O_{Ba} .

Отметим также, что колебания симметрии B_{1g} присущи тетрагональным структурам, содержащим более одного слоя CuO_2 в примитивной ячейке, и соответствуют противофазным смещениям по оси z атомов O_{Cu} .

В результате исследования поляризованных спектров КР всевозможных ППСП было установлено, что наиболее интенсивные линии связаны с колебаниями атомов вдоль оси z. Такие колебания в тетрагональных кристаллах имеют симметрию A_{1g} и B_{1g} , а в ромбических — A_g . Частоты этих колебаний для различных ППСП приведены в табл. 12.

КР-активные колебания атомов в базисной плоскости xy принадлежат к представлениям типа E_g в случае тетрагональной симметрии кристаллов и к представлениям B_{2g} , B_{3g} в случае ромбической симметрии. Эти колебания проявляются в спектрах КР ППСП в виде очень слабых линий.

При обсуждении спектров КР ППСП широко используется следующее приближение: определенное колебание (линия в спектрах) связывается с атомами одного сорта (одной орбиты, см. разд. 2.1.1), которые преобразуются друг в друга при операциях симметрии их локальной группы F_q и имеют для данного колебания наибольшую амплитуду смещений. При этом другие атомы, участвующие в колебании, но имеющие меньшие амплитуды смещений, из рассмотрения исключаются. Такой подход мы будем сокращенно называть «одна мода — один сорт атомов».

Рассмотрим интерпретацию спектров КР трех основных классов ППСП — иттриевых, висмутовых и таллиевых.

3.1.1. Спектры КР соединений Y-123

В данном обзоре приводится лишь краткий список наиболее принципиальных с нашей точки зрения публикаций, посвященных исследованию КР в соединениях Y-123 [70–96]. Интерпретацию колебательных спектров этих соединений, основанную на результатах ТГА, динамических расчетах, многочисленных структурных и спектроскопических исследованиях, в настоящее время можно считать уже общепринятой. В спектрах КР ромбической структуры Y-1237 (рис. 2) в соответствии с результатами ТГА наблюдаются все пять линий симметрии $A_g(xx, yy, zz)$, которые связываются с колебаниями вдоль оси z атомов Ba, Cu, O_{Ba} , а также синфазными и противофазными колебаниями неэквивалентных атомов кислорода из слоя $CuO_{Cu}O'_{Cu}$.

Колебания симметрии $B_{2g}(xz)$ и $B_{3g}(yz)$ исследовались в работах [92, 93]. Измерения проводились на недвойникованных образцах, благодаря чему удалось разделить линии, проявляющиеся в поляризации

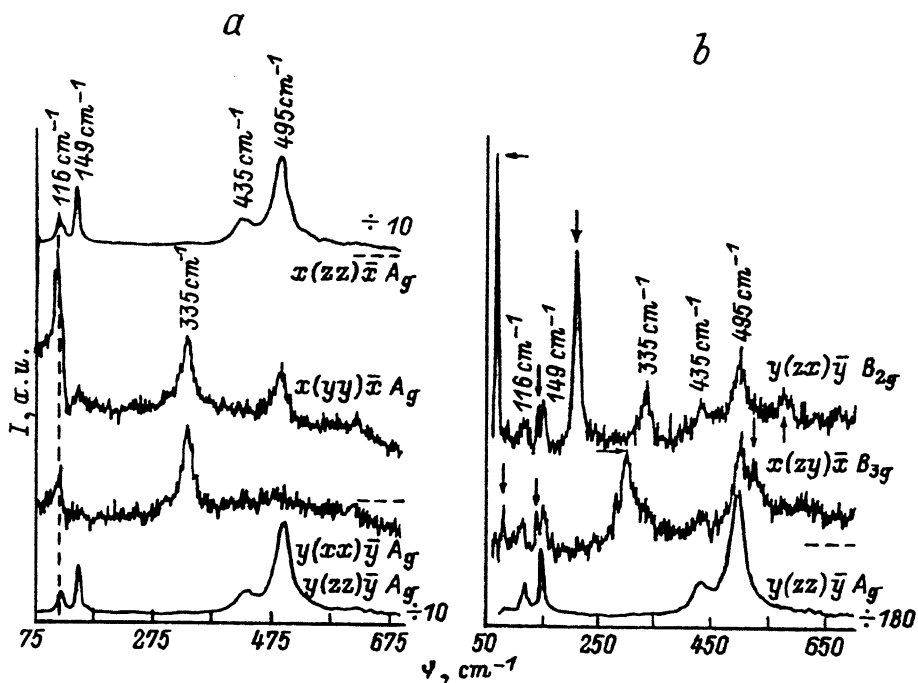


Рис. 2. Спектры КР монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ в поляризациях xx , yy , zz (а) и zx , zy , zz (б).

Для пяти A_g -колебаний приведены значения частот. Линии, выделенные стрелками, соответствуют B_{2g} и B_{3g} -модам. $T = 300 \text{ K}$ [93].

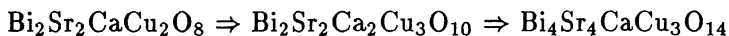
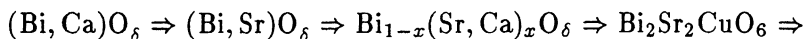
ях xz и yz . Их частоты приведены в табл. 13. Более подробно колебания кристаллической решетки Y-123 будут рассмотрены в разд. 3.2.3, посвященном динамическим расчетам.

3.1.2. Спектры КР висмут-содержащих сверхпроводников

Висмут-содержащие ППСП образуют ряд соединений с различным числом CuO_2 -слоев в примитивной ячейке. Важно подчеркнуть, что для ППСП вообще, а для Bi -соединений в особенности, характерна многофазность, т.е. присутствие в керамике или кристалле набора примесных полупроводниковых, диэлектрических и сверхпроводящих фаз (например, с разными значениями $n = 1-3$ в ряду $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$). Зачастую такие смешанные структуры являются результатом срастания различных слоистых фаз, имеющих близкие параметры элементарной ячейки в плоскости xy . Поэтому прецизионное определение состава и однородности соединений является необходимой составной частью любой экспериментальной (в том числе и спектроскопической) работы.

Как и в случае иттриевых ППСП, изучению спектров КР Bi -систем посвящены исследования, выполненные во многих лабораториях — см. например [62,97-107]. Систематическое исследование этих спектров было проведено группой из ФТИ им. А.Ф.Иоффе (С.-Петербург)

[7,9,39-41,108]. Для изучения колебательных спектров и их интерпретации в этих работах был использован метод сравнительного анализа целого ряда сверхпроводящих и несверхпроводящих структур, образующихся последовательным добавлением новых слоев, либо заменой одного из слоев:



Проиллюстрируем эту идею, рассмотрев наиболее интенсивные в спектрах КР полносимметричные колебания трех соединений $(\text{Bi, Ca})\text{O}_\delta$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, кристаллические структуры которых приведены на рис. 3. Согласно результатам ТГА (табл. 10) в тетрагональном приближении симметрию A_{1g} в $(\text{Bi, Ca})\text{O}_\delta$ имеют три колебания, в которые вносят вклад атомы Bi , $\text{O}_{\text{Bi}1/\text{Ca}}$ и O_{Bi} ; в случае $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ — симметрию A_{1g} имеют уже четыре колебания с вкладом атомов Bi , Sr , O_{Sr} и O_{Bi} ; в случае $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ — существуют $6A_{1g}$,

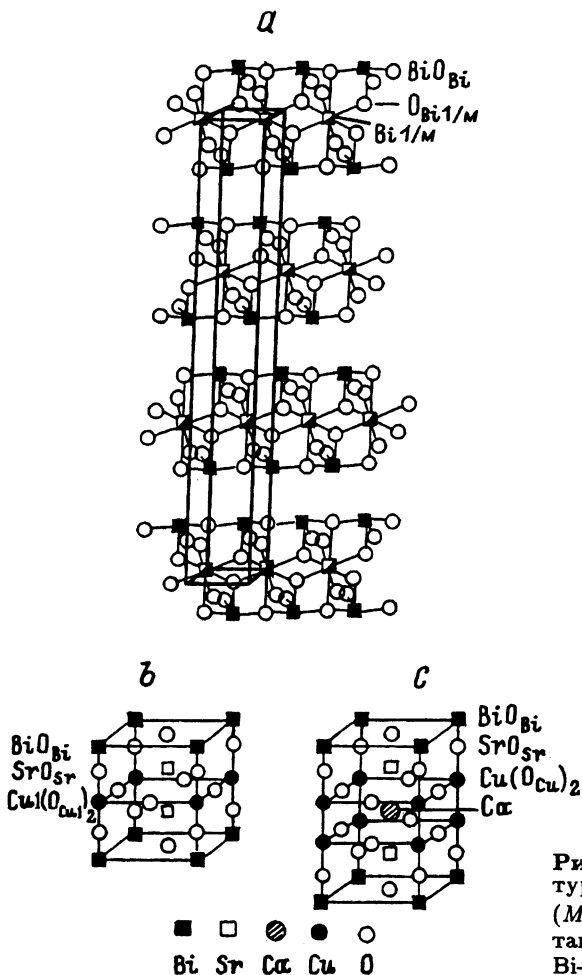


Рис. 3. Кристаллическая структура соединения $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{1.5-x/2}$ ($M = \text{Sr}$, $x = 0.235$) — (а), а также соединений Bi-2201 — (b) и Bi-2212 — (c).

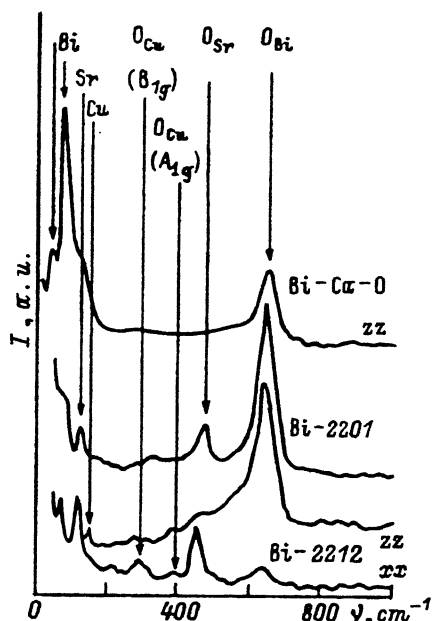


Рис. 4. Спектры КР кристаллов $\text{Bi}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_\delta$ в поляризации zz , керамических образцов Bi-2201 и кристаллов Bi-2212 в поляризациях xx и zz , $T = 300 \text{ K}$ [9,39].

колебаний (Bi, Sr, Cu, O_{Cu} , O_{Sr} , O_{Bi}). Следовательно, при переходе от одного соединения к другому с большим числом слоев в примитивной ячейке в спектрах КР должны возникать новые линии. Анализируя их последовательное появление с учетом правил отбора, получаем следующую интерпретацию спектров КР $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (рис. 4): линии, связанные с колебаниями тяжелых атомов — 62 cm^{-1} (Bi), 118 cm^{-1} (Sr), 148 cm^{-1} (Cu); линии, связанные с колебаниями атомов кислорода — 296 cm^{-1} (кислород O_{Cu} , симметрия колебания B_{1g}), 395 cm^{-1} (O_{Cu} , A_{1g}), 456 cm^{-1} (O_{Sr} , A_{1g}), 626 cm^{-1} (O_{Bi} , A_{1g}) [9,39].

Таким образом в рамках подхода «одна мода — один сорт атомов» были интерпретированы наиболее интенсивные линии, отвечающие полностью симметричным колебаниям (табл. 12).

Во многих работах при обсуждении спектров Bi-содержащих ППСИ используется именно такое квазитетрагональное приближение, не учитывающее присущую этим структурам несоразмерную модуляцию и, соответственно, отклонение симметрии решетки от тетрагональной. Однако в спектрах КР проявляется существование несоразмерной сверхструктуры, ибо общее число экспериментально наблюдаемых линий больше числа, полученного на основании симметричного анализа решетки в тетрагональном приближении. Анализ дополнительных линий с учетом ромбической симметрии проводился, например, в [7,103]. Выделим работу [103], в которой особенно тщательно исследована низкочастотная область спектров КР Bi-2201 и Bi-2212. В результате был обнаружен и интерпретирован целый ряд линий, происхождение которых связывается авторами с ромбическим искажением решетки; в xy -плоскости наблюдалась сильная анизотропия интенсивности линий, которая также свидетельствует о неэквивалентности осей x и y . Две самые низкочастотные линии (20 и 41 cm^{-1} в спектрах Bi-2201 и 28 и 47 cm^{-1} в Bi-2212) авторы связывают с КР

Частоты и интерпретация линий в спектрах КР. Экспериментальные данные и результаты расчетов для колебаний симметрии A_g (A_{1g} , B_{1g})

Соединение	Литература*	Частоты (cm^{-1}), интерпретация, симметрия							
		Bi A_{1g} A_g	Tl A_{1g}	Ba/Sr A_{1g} A_g	Cu A_{1g} A_g	O_{Cu} B_{1g} A_g	O_{Cu} A_{1g} A_g	$O_{Ba/Sr}$ A_{1g} A_g	$O_{Tl/Bi}$ A_{1g} A_g
Y-1236	[⁸⁰] э	-	-	110	144	343	456	475	-
Y-1236	[¹³⁵] р	-	-	98	138	345	454	466	-
Y-1237	[⁹³] э	-	-	116	149	335	435	495	-
Y-1237	[⁹⁶] э	-	-	119	145	336	435	499	-
Y-1237	[⁹²] э	-	-	117	148	335	438	502	-
Y-1237	[¹¹] р	-	-	110	151	335	439	502	-
Tl-1212	[⁶⁵] э	-	-	116	146	-	404	520	-
Tl-1212	[⁶³] э	-	-	120	148	278	475	525	-
Tl-1212	[¹⁴⁴] р	-	-	123	137	296	358	494	-
Tl-2201	[⁶⁵] э	-	167	122	-	-	-	495	612
Tl-2201	[¹¹²] э	-	165	125	-	-	-	485	603
Tl-2201	[¹⁴⁴] р	-	153	129	-	-	-	445	640
Tl-2212	[⁶⁸] э	-	130	108	158	316	407	494	599
Tl-2212	[⁶⁴] э	-	132	109	158	-	410	495	602
Tl-2212	[¹⁴³] р	-	138	119	149	303	370	439	623
Bi- β -фаза	[⁴⁰] э	83	-	-	-	-	-	-	651
Bi-2201	[³⁹] э	80	-	118	-	-	-	461	629
Bi-2212	[¹⁰¹] э	65	-	122	200	280	300,400	460	634
Bi-2212	[⁹⁷] э	122	-	184	156	282	391	469	631
Bi-2212	[¹⁰³] э	119	-	180	129	285	-	465	-
Bi-2212	[^{7,9}] э	62	-	118	148	296	395	456	626
Bi-2212	[¹⁴²] р	87	-	182	164	347	387	493	517
Bi-2223	[⁹] э	-	-	115	-	290	406	460	633
Bi-4413	[⁴¹] э	63	-	120	-	295	-	461	627

* э — экспериментальные данные, р — результаты расчетов

I- и II-го порядков на амплитудной моде (амплитудоне), обусловленной несоразмерной модуляцией решетки.

Остановимся далее на интерпретации спектров в низкочастотной области. Среди различных Bi-сверхпроводящих фаз наибольший интерес у исследователей вызывает соединение Bi-2212. Спектры КР этой фазы, полученные различными авторами, в основном совпадают друг с другом, за исключением самой сложной для регистрации низкочастотной области. В ряде работ спектры КР удалось получить лишь для $\nu > 100 \text{ cm}^{-1}$, в результате чего самые низкочастотные линии оказались вне рассмотрения. Соответственно, и интерпретация отличается от предложенной в [^{9,39}]. Например, в [^{68,97}] приписание низкочастот-

ных линий выглядит следующим образом: 122 cm^{-1} (Bi), 156 cm^{-1} (Cu) и 184 cm^{-1} (Sr). Однако при $\nu < 100 \text{ cm}^{-1}$ линии достаточно четко наблюдались во многих работах, например, — в спектрах Bi-2201 — на частоте 80 cm^{-1} [39] и 81 cm^{-1} [105], в спектрах Bi-2212 — 62 cm^{-1} [7], 65 cm^{-1} [101], 60 и 94 cm^{-1} [105]. Как уже отмечалось выше, целый ряд низкочастотных линий ($28, 47, 62, 106, 109 \text{ cm}^{-1}$ в спектрах Bi-2212) наблюдался в [103], однако с колебаниями катионов по оси z авторы связали более высокочастотные линии: 119 cm^{-1} (Bi), 129 cm^{-1} (Cu) и 180 cm^{-1} (Sr) — табл. 12.

В заключение этого раздела отметим:

1) В рамках двух приближений, использовавшихся при обсуждении Bi-содержащих ППСП (квазитетрагонального — для описания структуры и приближения «одна мода — один сорт атомов» при интерпретации спектров), большинство авторов приходит к одинаковой идентификации линий в высокочастотной области спектров; однако единая точка зрения относительно низкочастотной области еще не сформировалась.

2) Как следует из динамических расчетов, фактически все низкочастотные моды в ППСП порождаются движениями нескольких типов атомов в элементарной ячейке (см. разд. 3.2). Поэтому интерпретация этих линий в рамках приближения «одна мода — один сорт атомов» в лучшем случае является весьма условной (если действительно существуют атомы, имеющие наибольшую амплитуду смещений), а в худшем случае — просто некорректной (если несколько типов атомов имеют сходные амплитуды).

3.1.3. Спектры КР таллий-содержащих сверхпроводников

Исследование спектров КР таллиевых СП, образующих два известных в настоящее время семейства $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n = 1-3$), было независимо проведено в ИФТТ (г. Черногоровка) [64,65,109] и в Sandia National Laboratories (Livermore, USA) [63,110,111]. Кроме этого, опубликованы работы, где авторы приводят спектры отдельных представителей этих семейств (например, [112]). Экспериментальные результаты большинства исследователей совпадают (табл. 12), хотя их интерпретация в некоторых случаях различается.

Таллиевые ППСП были синтезированы позднее иттриевых, поэтому при анализе их спектров использовались уже известные к тому времени результаты. В частности, оказалось, что спектры КР $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{CaBa}_2(\text{TlCu}_2)\text{O}_7$ в поляризации zz имеют сходный вид (ср. рис. 3 и 5), и характеризуются наборами близких частот (табл. 12). Это следует связать с однотипностью их кристаллических структур: решетку Y-1237 образует набор слоев Y, 2CuO_2 , 2BaO , CuO , а решетку Tl-12127 — набор Ca, 2CuO_2 , 2BaO , TiO , причем в спектрах КР в обоих случаях активны лишь колебания атомов Cu, Ba, O_{Cu} и O_{Ba} .

Другим важным фактором, облегчающим интерпретацию колебательных спектров таллиевых сверхпроводников, явилось (как и в случае висмутовых ППСП) существование целого ряда соединений, отличающихся друг от друга на один-два слоя. Последовательность талли-

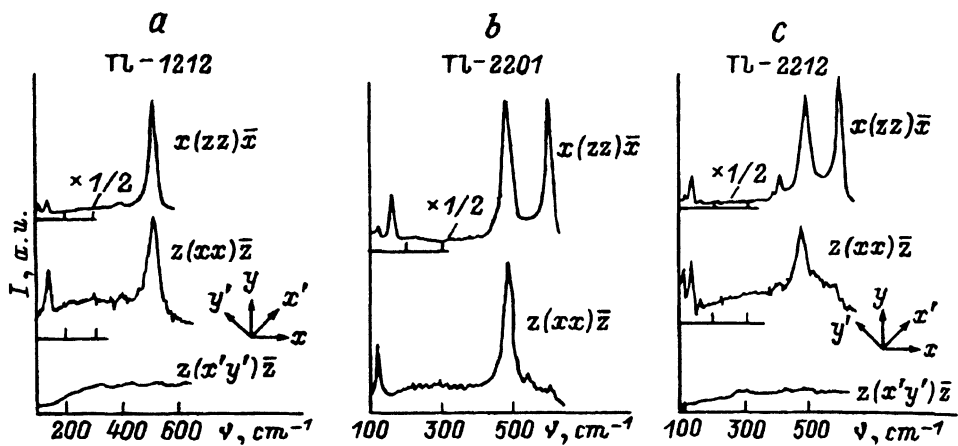
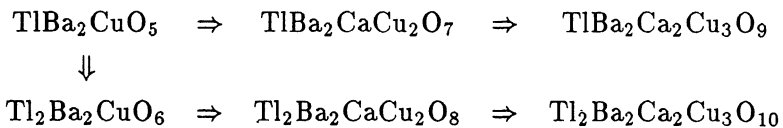


Рис. 5. Спектры КР кристаллов Тl-1212 (а), Тl-2201 (б) и Тl-2212 (с) в различных поляризациях, $T = 300$ К [65].

евых ППСП, образующихся при добавлении отдельных слоев, можно представить следующим образом:



Сравнивая спектры всех этих соединений и опираясь на результаты ТГА, удалось получить достаточно надежную идентификацию большинства линий (табл. 12).

Выделим при этом ряд результатов. В отличие от других ППСП, колебание симметрии B_{1g} в спектрах таллиевых соединений имеет столь малую интенсивность, что в ряде работ его наблюдать не удалось. Причины этого анализируются в [65]. В кристаллах ППСП колебание B_{1g} определяется противофазными смещениями по оси z атомов кислорода из слоя CuO_2 . Четные моды, отсутствующие у изолированного слоя CuO_2 , появляются при переходе к объемному кристаллу с «включением» различного рода возмущений, в частности — межслоевого взаимодействия. В [65] был сделан вывод об уменьшении асимметричных возмущений CuO_2 -слоя в таллиевых соединениях по сравнению с Y-123, что и определяет очень слабую интенсивности моды B_{1g} .

Интерпретация низкочастотных линий, связанных с колебаниями тяжелых катионов, у таллиевых ППСП в ряде работ проводилась в рамках приближения «одна мода — один сорт атомов». В отличие от высокочастотных полносимметричных колебаний атомов кислорода, частоты которых в ряду $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ остаются практически неизменными (табл. 12) в низкочастотной области спектра при изменении структуры (индекса n) наблюдается заметное смещение линий. При сопоставлении частот A_{1g} — колебаний атомов Ва и Тl с соответствующими длинами связей в ряду с $n = 1-3$ некоторые особенности в поведении спектров оставались неясными [65]. Во-первых,

частота $\nu(\text{Ti})$ сильно возрастает (на 20%) при переходе от Ti-2212 к Ti-2201 , хотя длина связи Ti-O при этом почти не меняется. Во-вторых, не удается объяснить смягчение частоты $\nu(\text{Ba})$ с увеличением n : толщина объединенного слоя $\text{CuO}_2\text{-BaO-TiO}$, внутри которого расположены атомы Ba , не возрастает, а, наоборот, уменьшается с ростом n . Эти несоответствия возникают, вероятно, из-за упрощенного подхода к интерпретации колебательных спектров: низкочастотные моды определяются суперпозицией смещений целых слоев в элементарной ячейке, а не колебаниями атомов одного сорта (см. ниже — разд. 3.2 и рис. 7).

3.2. Динамика кристаллической решетки перовскито-подобных сверхпроводников

3.2.1. Методы расчета динамических свойств кристаллической решетки

Одним из генеральных направлений исследований ППС-материалов было изучение динамики кристаллических решеток как экспериментальными методами (оптическими, ультразвуковыми, нейтронными), так и теоретическими — в рамках разнообразных модельных приближений, разработанных в теории твердого тела.

Модельные феноменологические методы динамической теории кристаллических решеток базируются, в основном, на двух подходах к описанию потенциальной функции кристалла:

1) молекулярном, заимствованном из теории колебаний молекул и оперирующем упругостями межатомных связей, валентных и диэлектрических углов и т.д., которые описывают только близкодствующие силы.

2) ионном, рассматривающим решетку как систему локализованных зарядов, кулоновские взаимодействия между которыми дополняются различными модельными потенциалами, учитывающими неточечные взаимодействия.

Наиболее распространенным вариантом первого подхода является модель валентно-силового поля — VFF (valence force field) [113], параметры которой допускают простую химическую интерпретацию, подразумевающую их применимость к разным объектам, содержащим сходные (в геометрическом и химическом отношении) структурные фрагменты. Последнее обстоятельство позволяет оценивать численные значения параметров модели с помощью квантово-химических расчетов соответствующих молекул или квази-молекулярных систем (кластеров), что является эффективным средством обеспечения объективности результатов, получаемых из модельных расчетов. Очевидно, такой подход применим в первую очередь к структурам с преимущественно ковалентным типом химического связывания, при этом рассмотрение их диэлектрических свойств остается за пределами возможностей модели.

Разнообразные феноменологические модели, разработанные в рамках ионного подхода, являются результатом последовательного развития простейшего приближения жестких ионов - RIM (rigid ion model)

[¹¹⁴], целью которого было создание расчетной схемы, позволяющей отобразить в динамических свойствах решеток главную черту их химического строения — наличие системы инерционных тяжелых ядер (остовов) и безинерционного электронного облака, адиабатически перестраивающегося вслед за смещениями ядер.

После RIM была предложена модель поляризуемых ионов — PIM (polarized ion model) [¹¹⁴], формально учитывающая подвижность электронных оболочек ионов. Дополненная способностью ионов поляризоваться под действием некулоновских сил, эта версия привела к созданию модели деформируемых диполей — DDM (deformed dipole model) [¹¹⁵].

Модель, естественным образом объединяющая все вышеуказанные свойства решетки, была названа оболочечной — SM (shell model) [¹¹⁶]. С помощью простых, механических по своей сути конструкций (пружин, связывающих электронные оболочки с ядрами и между собой), элементы которой — ядра и оболочки — взаимодействуют также через кулоновские поля, эта модель позволяет самосогласованно описать широкий круг физических свойств кристаллов диэлектриков. Она получила широкое применение и многократно была модифицирована за счет учета различных способов релаксации электронной подсистемы.

Следует отметить, однако, что SM представляет кристалл как чисто ионное соединение, состоящее из ядер и окружающих их электронных сфер, и, таким образом, адекватно отображает ситуацию, характерную только для узкого круга щелочно-галогидных соединений. Приложение ее к объектам с существенной долей ковалентного вклада в межатомные связи фактически означает описание их свойств с помощью искусственной и нереалистичной имитации их электронного строения. За счет введения достаточного количества подгоночных параметров (часто плохо контролируемых) оболочечная модель, как правило, позволяет получить внешне удовлетворительные результаты, однако их физическая содержательность часто представляется спорной.

В целом можно сказать, что современный арсенал расчетных методов, разработанных в рамках динамической теории кристаллов, предоставляет исследователям достаточно широкий спектр «инструментов», выбор которых надо всегда связывать с целями работы и особенностями исследуемого объекта.

По формальной химической классификации ППСР относятся к разряду сложных оксидных решеток с вполне «ординарным» ионно-ковалентным характером межатомных связей. Отметим, что связи Y-O и Ba-O по своему типу ближе к ионным, а более короткие связи Cu-O ближе к ковалентным (см., например [¹¹⁷]). Поэтому ни один из отмеченных выше подходов не является абсолютно адекватным для моделирования потенциальной функции кристаллических решеток ППСР.

3.2.2. Расчеты динамических свойств кристаллической решетки соединения La_2CuO_4

Остановимся сначала на соединении La_2CuO_4 , которое порождает простейший в структурном отношении класс ППСР-купратов. Отсутствие на первоначальном этапе исследований высококачественных монокристаллов обуславливало низкий уровень надежности эксперимен-

тальной информации или ее полное отсутствие для ряда важнейших характеристик. Проведенные в этих условиях первые расчеты динамических свойств La_2CuO_4 [118] и результаты исследования дисперсионных ветвей методом рассеяния нейтронов [119] содержали ряд ошибочных выводов и принесли сомнительную пользу для дальнейших работ, где они анализировались и широко обсуждались.

Достаточно интригующими были результаты другой расчетной работы того же периода, выполненной «из первых принципов» [120]. Согласно им, решетка La_2CuO_4 является чрезвычайно нестабильной системой, имеющей предрасположенность к многочисленным фазовым переходам, поскольку ее динамическая матрица имела большое число отрицательных собственных чисел.

В результате дальнейших исследований была продемонстрирована несостоятельность выводов работ [118] и [119]. Более надежные данные, полученные как экспериментальным путем [121], так и при расчетах в рамках различных моделей [122,123] позволили придти к заключению о том, что тетрагональная решетка соединения La_2CuO_4 обладает вполне ординарными, типичными для перовскито-подобных структур динамическими свойствами. Одним из них является тенденция к фазовому переходу II-го рода в ромбическую сингонию. Источником нестабильности является низкочастотная мягкая мода X_3^+ на границе зоны Бриллюэна в точке X , представляющая собой ротационное движение октаэдров CuO_6 как жестких фрагментов вокруг оси второго порядка [53]. Это колебание в La_2CuO_4 можно рассматривать как аналог так называемого M_3 -фонона в кубических перовскитах, которые также демонстрируют мягкомодовое поведение. Никаких признаков связи между этой структурной нестабильностью и эффектом сверхпроводимости установлено не было.

В настоящее время колебательный спектр La_2CuO_4 изучен достаточно полно, и для центра зоны Бриллюэна в целом сложилось единое мнение о частотах и формах колебаний, за исключением A_{1g} — колебания в низкочастотной области спектра, порождаемого, в основном, движениями атомов La вдоль оси z . Большинство авторов относят его к полосе 228 cm^{-1} (см. обзор [69]). Однако в изоструктурном La_2NiO_4 это колебание надежно наблюдается в области 150 cm^{-1} [124]. Поскольку различие колебательных спектров La_2CuO_4 и La_2NiO_4 можно рассматривать как следствие квази-изотопического замещения $\text{Cu} \rightarrow \text{Ni}$, возможность столь сильного смещения полос $228 \rightarrow 150 \text{ cm}^{-1}$ представляется крайне маловероятной. Альтернативным такой интерпретации является отнесение указанного колебания La_2CuO_4 к полосе с частотой 148 cm^{-1} , наблюдаемой методом неупругого рассеяния нейтронов и имеющей признаки колебания полносимметричного представления (см. работу [124] и ссылки в ней).

3.2.3. Динамика кристаллической решетки соединений Y-123

Что касается приложения расчетных методов к исследованию решетки Y-123, то, несмотря на более сложное строение этого объекта, результаты расчетов не вызвали какой-либо принципиальной полемики при обсуждении его динамических свойств.

Поскольку на первоначальном этапе исследований этот материал был доступен в основном в виде керамических образцов, содержащих к тому же заметное количество примесных фаз, расчеты колебательных спектров служили в первую очередь для идентификации фундаментальных колебаний решетке в получаемых на опыте спектрах. Первые из таких работ были проведены в рамках моделей близкодействующих потенциалов. Наиболее полноценной среди них, на наш взгляд, следует считать работу [125], результаты которой сыграли определенную роль в правильной интерпретации экспериментальных спектров. Позднее были проведены расчеты дисперсионных ветвей структуры Y-1237 в рамках простой оболочечной модели [126], которые позволили сделать вывод о сильном электрон-фононном взаимодействии в этом объекте. Обсуждавшаяся в этой же работе тенденция решетки Y-1237 к структурной нестабильности до настоящего времени не получила подтверждения на опыте.

Рассмотрим более подробно результаты динамических расчетов [11,61,66,69,125-137] кристаллической решетки соединений Y-1237 и Y-1236, которые систематизированы в табл. 13 и 15 соответственно. В этих таблицах приведены не только значения частот, но и указаны те атомы, которые определяют каждое из колебаний, т.е. имеют наибольшие амплитуды смещений. В соответствии с такими данными и проводится интерпретация колебательных спектров. Более подробная информация о формах колебаний, основанная на результатах [11,135], содержится в табл. 14 и 16, где указаны атомы, вносящие заметный вклад в каждое из колебаний, с относительными амплитудами их смещений.

Экспериментальные значения частот также отражены в табл. 13 и 15. Отметим, что для сверхпроводящего соединения $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($\delta \simeq 0$) в литературе имеется достаточно полная информация относительно КР-активных колебаний. Вместе с тем изучению ИК-активных колебаний посвящено гораздо меньшее число работ [66]. Это связано со сложностью выделения колебательного спектра в дальнем ИК-диапазоне (в первую очередь — в поляризации $E \perp z$, где активны колебания симметрии B_{2u} и B_{3u}) на фоне сильного (более 90%) плазменного отражения. Достаточно надежные данные на кристаллах с небольшим дефицитом кислорода $YBa_2Cu_3O_{6.8}$ удалось получить в [138] благодаря исследованию отражения при гелиевых температурах, когда происходит существенное структурирование колебательного спектра.

Величина экранировки фононов свободными носителями связана с концентрацией последних, которая убывает при уменьшении содержания кислорода и переходе к несверхпроводящей фазе. Поэтому ИК-спектры кристаллов Y-1236 и соединений с промежуточным содержанием кислорода исследовались неоднократно и достаточно подробно (см. например [139,140] и обзор [66]). Столь же надежные данные имеются и о КР-активных колебаниях Y-1236 симметрии A_{1g} и B_{1g} , но к сожалению, нам не известны сообщения о наблюдении E_g -колебаний, которые имеют, по-видимому, очень малую интенсивность, что характерно для ППСР в целом.

Согласно результатам ТГА, в центре зоны Бриллюэна ромбической решетки D_{2h}^1 (рис. 6) разложение оптических колебаний по неприводимым представлениям имеет следующий вид (табл. 9):

$$\Gamma_{opt} = 5A_g(xx, yy, zz) + 5B_{2g}(xz) + 5B_{3g}(yz) + 7B_{1u}(z) + 7B_{2u}(y) + 7B_{3u}(x).$$

В скобках приведены ненулевые компоненты тензора поляризуемости для КР-активных колебаний и ориентация дипольных моментов у ИК-активных колебаний.

Пять полносимметричных A_g -колебаний, связанные со смещениями атомов по оси z , исследовались многократно; в настоящее время их частоты надежно установлены, а интерпретация не подвергается сомнению (табл. 12, 13).

Динамические расчеты, а также данные по нейтронным и оптическим экспериментам (в частности — исследование КР при изотопическом замещении меди [90]) свидетельствуют о том, что низкочастотные моды ≈ 120 и $\approx 150 \text{ cm}^{-1}$ обусловлены в первую очередь колебаниями атомов Ва и Си соответственно. С незначительными амплитудами смещений в «бариевой» моде участвуют атомы Си и наоборот, в «медной» — атомы Ва, а также в обеих — атомы кислорода (табл. 14).

Три остальные моды в порядке возрастания частот определяют: противофазными колебаниями позиционно неэквивалентных атомов O_{Cu} и O'_{Cu} ($\approx 335 \text{ cm}^{-1}$), синфазными колебаниями этих же атомов (435 cm^{-1}) и колебаниями атомов O_{Ba} ($\approx 500 \text{ cm}^{-1}$). «Перестановка» такой последовательности в работе [128] является ошибочной.

Отметим, что результаты расчетов [134, 136] свидетельствуют о смешивании колебаний атомов O_{Cu} , O'_{Cu} и O_{Ba} , формирующих три высокочастотные A_g -моды. Возможность такого смешивания для двух мод 435 и 500 cm^{-1} была предсказана в [141], а одним из подтверждений этого можно рассматривать наблюдение сходных частотных зависимостей относительных интенсивностей КР этих линий [92].

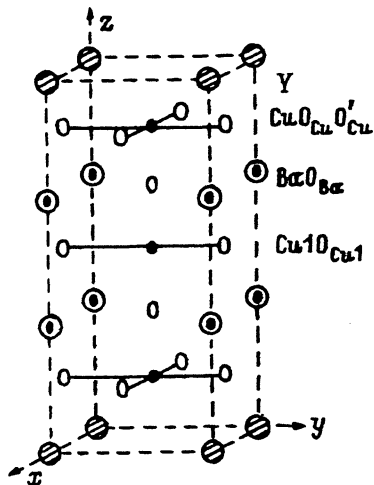


Рис. 6. Кристаллическая структура соединения $YBa_2Cu_3O_7$.

Частоты оптических колебаний (см^{-1}) в центре зоны Бриллюэна $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$: экспериментальные данные, результаты расчетов, интерпретация

Четные колебания					Нечетные колебания					
экспери-мент	расчет	расчет	расчет	расчет	расчет	расчет	расчет	расчет	расчет	экспери-мент*
[92] [93]	[11]	[61,130]	[128]	[137]	[69]	[137]	[128]	[61,130]	[11]	[138] [140]
$A_g(x, y, z)$										
117	116	114	115	115	134	95	66	95	121	113
	Ba	BaO	Ba	Ba	Cu, Ba	Ba, Cu, O...	Cu, Y, O...	Cu	Y, Cu, Ba, O	103
148	157	142	157	183	171	151	92	155	139	148
	Cu	CuO ₂	Cu	Cu	Cu ₁ , Cu	Ba, Cu ₁ , O	O _{Cu} -O' _{Cu}	Cu ₁ , Ba, O	Y, Cu ₁ , Cu, O	
$B_{1u}(z)$										
335	335	317	353	412	210	196	137	199	227	216
	O _{Cu} -O' _{Cu}	O _{Cu} -O' _{Cu}	O _{Cu} -O' _{Cu}	O _{Cu} +O' _{Cu}	Y	Y, Cu ₁ , O	Ba, Cu, O	Y, O _{Cu} , O' _{Cu}	Cu ₁ O _{Cu} , Cu	
335	335	317	353	412	348	308	145	312	264	353
	O _{Cu} -O' _{Cu}	O _{Cu} -O' _{Cu}	O _{Cu} -O' _{Cu}	O _{Cu} +O' _{Cu}	O _{Cu}	O _{Cu} -O' _{Cu}	Cu ₁ , O...	O _{Cu} -O' _{Cu}	O _{Cu} -O' _{Cu}	281
438	439	348	377	421	383	317	208	363	295	430
	O _{Cu} +O' _{Cu}	O _{Ba} , Ba	O _{Cu} +O' _{Cu}	O _{Cu} -O' _{Cu}	O _{Cu} -O' _{Cu}	O _{Cu}	Y, Cu	O _{Cu} +O' _{Cu} , Y	O _{Cu} +O' _{Cu}	
502	502	633	509	500	420	370	427	509	336	575
	O _{Ba}	O _{Cu} +O' _{Cu} , Cu	O _{Ba}	O _{Ba}	O _{Cu} +O' _{Cu} , Y	O _{Cu} +O' _{Cu} , Y	O _{Cu} 1, O _{Ba} ...	O _{Cu} 1, Cu ₁	O _{Cu} 1	
502	495	508	509	500	548	531	550	573	620	652
	O _{Ba}	O _{Ba}	O _{Ba}	O _{Ba}	O _{Ba}	O _{Ba} , Cu ₁	O _{Cu} 1, O _{Cu} , O' _{Cu}	O _{Ba} , Cu ₁	O _{Ba}	

(Продолжение)

Четные колебания				Нечетные колебания			
экспери- мент [92] [93]	расчет [11]	расчет [61,130]	расчет [128]	расчет [137]	расчет [69]	расчет [69]	расчет [137]
210	78 BaO+CuO ₂	73 BaO+Cu	48 BaO+CuO ₂	70 BaO+Cu	77 BaO	63 Cu ₁ Y,Cu ₁ O	37 Cu,Cu ₁ O
210	103 CuO ₂ -BaO	142 CuO' _{Cu}	126 Ba-CuO ₂	142 CuO' _{Cu}	139 CuO ₂	83 Cu ₁ Y,Ba ₁ O	115 Ba,Cu ₁ Y,O
210	261 O _{Ba}	356 O _{Ba}	234 O _{Ba}	346 O _{Ba}	352 O _{Ba}	294 O _{Ba}	354 O' _{Cu1} Y
330	357 O' _{Cu}	429 O _{Cu} +O' _{Cu}	268 O _{Cu} +O' _{Cu1} Cu	428 O' _{Cu}	420 O' _{Cu}	458 O' _{Cu}	361 O _{Ba1} O _{Cu1}
575	596 O _{Cu}	564 O _{Cu} -O' _{Cu}	498 O _{Cu} -O' _{Cu}	564 O _{Cu}	568 O _{Cu}	596 O _{Cu}	565 O _{Cu}
B_{2z}(xz)							
-	70	78	48	70	77	63	37
-	142	103	126	142	139	83	115
-	210	261	234	346	352	294	354
-	330	357	268	428	420	458	361
-	575	596	498	564	568	596	565
B_{3z}(x)							
-	56	64	16	16	81	16	81
-	102	126	94	94	121	94	121
-	185	153	159	159	168	159	168
-	-	212	182	182	198	182	198
-	239	262	269	269	356	269	356
-	340	371	280	280	369	280	369
-	560	596	529	529	565	529	565
-							

Сопоставляя результаты расчетов колебательных спектров, можно констатировать, что авторам большинства из них не удалось правильно воспроизвести разницу частот противофазных (335 см^{-1}) и синфазных (435 см^{-1}) колебаний атомов O_{Cu} и O'_{Cu} . Согласно экспериментальным данным, она равна $\approx 100 \text{ см}^{-1}$, в то время как расчетные значения составляют 20 см^{-1} в [132], 23 см^{-1} в [130], 24 см^{-1} в [137] и даже 316 см^{-1} в [128], а в работе [69] эти колебания вообще были переставлены местами: частота противофазного (421 см^{-1}) получилась выше частоты синфазного (412 см^{-1}). Более того, в [132] на основе расчета был сделан явно ошибочный вывод о том, что экспериментально наблюдаемая линия $\approx 435 \text{ см}^{-1}$ не принадлежит спектру КР I-го порядка. В [11] правильные значения обеих частот и, соответственно, величину их расщепления, удалось получить благодаря учету взаимодействия слоев CuO_2 через слой атомов Y.

$5B_{2g}$, $5B_{3g}$ -колебания определяются смещениями атомов по осям x и y соответственно (привязка неэквивалентных в ромбической решетке осей x и y задается ориентацией цепочек Cu1O_{Cu1} , в данном случае — в направлении оси y — рис. 6). Две низкочастотные моды каждой симметрии определяются колебаниями слоев BaO и CuO_2 . Под межслоевыми мы понимаем такие колебания, в которых принимают участие все атомы определенного слоя (например, атомы Ba и O_{Ba} слоя BaO), причем их смещения синфазны и имеют близкие амплитуды (см. табл. 13, 14). Разница в результатах существующих расчетов состоит, в основном, в величине парциального вклада этих слоев в каждое из двух низкочастотных колебаний.

Три высокочастотных моды определяются смещениями атомов кислорода, вероятнее всего, в следующей последовательности (в порядке возрастания частоты): колебания атомов O_{Ba} , деформационные и, наконец, валентные колебания атомов кислорода в слое CuO_2 . Поясним разницу между валентными и деформационными колебаниями этих атомов на примере колебаний симметрии B_{3g} . Валентное B_{3g} -колебание определяется смещениями атомов O'_{Cu} вдоль оси y , что меняет длины валентных связей $\text{O}'_{\text{Cu}}-\text{Cu}$, но не приводит к изменению угла $\text{Cu}-\text{O}'_{\text{Cu}}-\text{Cu}$. В случае деформационного B_{3g} -колебания происходит смещение по оси y атомов O_{Cu} . Такое движение ортогонально направлению валентной связи с ближайшим соседом $\text{O}_{\text{Cu}}-\text{Cu}$ и приводит к деформации угла $\text{Cu}-\text{O}_{\text{Cu}}-\text{Cu}$.

Отметим также, что, как правило, частоты валентных колебаний выше частот деформационных колебаний тех же атомов.

Инфракрасно-активные колебания $7B_{1u} + 7B_{2u} + 7B_{3u}$. В этих колебаниях помимо атомов, смещения которых определяют КР-активные моды, участвуют также остальные атомы решетки, а именно, Y, Cu1, O_{Cu1} .

Большее число вовлеченных в колебания атомов, а также большее число самих колебаний одинаковой симметрии заметно усложняет обсуждение результатов расчетов, которые коррелируют между собой заметно хуже, чем в случае обсуждавшихся выше четных колебаний (табл. 13). Не вдаваясь в детали и не анализируя все эти различия, выделим лишь общие закономерности, характерные для нечетных оптических колебаний в Y-1237.

Расчетные значения частот (см^{-1}) в Γ , Z , Y -точках зоны Бриллюэна
и компоненты смещений* атомов в Γ -точке зоны Бриллюэна для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [11]

Γ	Z	Y	Γ	Z	Y
A_g					
110	74	123	$6^z \text{Ba} + (1^z \text{Cu} + 1^z \text{O}_{\text{Cu}} + 1^z \text{O}'_{\text{Cu}})$	121	124
151	164	164	$3^z \text{O}_{\text{Ba}} + (9^z \text{Cu} + 1^z \text{O}_{\text{Cu}} + 1^z \text{O}'_{\text{Cu}})$	139	129
335	335	343	$13^z \text{O}_{\text{Cu}} - 12^z \text{O}'_{\text{Cu}}$	227	228
439	439	496	$12^z \text{O}_{\text{Cu}} + 13^z \text{O}'_{\text{Cu}} - 1^z \text{Cu} - 1^z \text{O}_{\text{Ba}}$	264	264
502	502	501	$17^z \text{O}_{\text{Ba}} - 1^z \text{Cu}$	295	294
				336	336
				620	620
B_{1u}					
				120	120
				237	237
				239	239
				265	265
				270	270
				372	372
				619	619
B_{2g}					
78	90	116	$(5^z \text{Ba} + 5^z \text{O}_{\text{Ba}}) + (4^z \text{Cu} + 4^z \text{O}_{\text{Cu}} + 2^z \text{O}'_{\text{Cu}})$	64	38
103	99	117	$(3^z \text{Ba} + 2^z \text{O}_{\text{Ba}}) - (7^z \text{Cu} + 7^z \text{O}_{\text{Cu}} + 3^z \text{O}'_{\text{Cu}})$	126	126
261	261	248	$17^z \text{O}_{\text{Ba}} - 2^z \text{Ba} - 1^z \text{O}'_{\text{Cu}}$	153	153
357	357	352	$17^z \text{O}'_{\text{Cu}} - 1^z \text{Cu} - 2^z \text{O}_{\text{Cu}}$	212	212
596	596	596	$16^z \text{O}_{\text{Cu}} - 4^z \text{Cu} + 1^z \text{O}'_{\text{Cu}}$	262	262
				371	371
				596	596
B_{3u}					
				114	114
				117	117
				125	125
				215	215
				248	248
				367	367
				596	596

Таблица 14

(Продолжение)

Г	Z	Y	Г	Z	Y
B_{3g}					
79	89	95	65	40	104
		$(5^y Ba + 4^y O_{Ba}) + (3^y Cu + 2^y O_{Cu} + 3^y O'_{Cu})$			$5^y Y - (3^y Ba + 3^y O_{Ba}) - (4^y Cu + 4^y O_{Cu}) + (5^y Cu + 4^y O_{Cu} + 5^y O'_{Cu})$
104	101	113	153	154	270
		$(2^y Ba + 1^y O_{Ba}) - (7^y Cu + 3^y O_{Cu} + 7^y O'_{Cu})$			$4^y Y + (3^y Ba - 1^y O_{Ba}) - (8^y Cu + 8^y O_{Cu}) - (3^y Cu - 2^y O_{Cu} + 3^y O'_{Cu})$
310	310	290	156	155	283
		$17^y O_{Ba} - 1^y Ba - 1^y O_{Cu}$			$7^y Y - 2^y Ba + (5^y Cu + 6^y O_{Cu}) - (4^y Cu - 2^y O_{Cu} + 4^y O'_{Cu})$
361	361	382	315	315	331
		$17^y O_{Cu} - 1^y Cu + 1^y O_{Ba} - 2^y O'_{Cu}$			$17^y O_{Ba} - 1^y Ba - 2^y Cu - 1^y O_{Cu} - 3^y O_{Cu}$
575	575	512	375	375	348
		$16^y O'_{Cu} - 4^y Cu + 1^y O_{Cu}$			$17^y O_{Cu} - 3^y Y + 1^y Cu - 2^y O'_{Cu}$
			575	575	512
					$16^y O'_{Cu} - 4^y Cu + 1^y O_{Cu}$
			593	593	525
					$22^y O_{Cu} - 6^y Cu + 1^y O_{Ba}$

* Приведены округленные до целых значений относительные амплитуды смещений атомов. Смещения атомов с амплитудами менее 0.5 не указаны. Приведены смещения атомов, принадлежащих верхней половине элементарной ячейки. Зеркально-симметричные атомы нижней половине смещаются в фазе с ними в случае нечетных колебаний и в противофазе в случае четных.

Частоты оптических колебаний (см^{-1}) в центре зоны Бриллюэна
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$: экспериментальные данные, результаты расчетов, интерпретация

Четные колебания				Нечетные колебания				
экспер. [80]	расчет [135]	расчет [80]	расчет [133]	расчет [132]	расчет [133]	расчет [80]	расчет [135]	экспер. [139] [80]
$A_{1g}(xx, yy, zz)$								
110	98 Ba	121 Ba	110 Ba+CuO ₂	135 Ba	73 Cu, Ba	101 Cu, Cu1, O	116 Y, Cu, Ba, O	108 114
144	138 Cu	131 Cu	142 CuO ₂	220 Cu, O _{Ba}	181 Y, Ba	148 Y, Cu1, O _{Ba}	137 Y, Cu1, Cu, O	156 147
456	454 O _{Cu} +O' _{Cu}	401 O _{Cu} +O' _{Cu}	459 O _{Cu} +O' _{Cu} -O _{Ba}	349 O _{Cu} +O' _{Cu}	235 Cu	219 Y, Ba, O _{Ba}	193 Cu1, O _{Ba} , Y	216 188
475	466 O _{Ba}	484 O _{Ba}	484 O _{Ba} +O _{Cu} +O' _{Cu}	491 O _{Ba}	606 O _{Ba}	644 O _{Ba}	298 O _{Cu} +O' _{Cu}	370 426
$B_{1g}(xy)$								
343	345 O _{Cu} -O' _{Cu}	352 O _{Cu} -O' _{Cu}	332 O _{Cu} -O' _{Cu}	331 O _{Cu} -O' _{Cu}	331 O _{Cu} -O' _{Cu}	212 O _{Cu} -O' _{Cu}	269 O _{Cu} -O' _{Cu}	640 -

Расчетные значения частот (см^{-1}) и компоненты смещений*
атомов в центре зоны Бриллюэна для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [135]

A_{1g}		A_{2u}	
98	$6^z \text{Ba} + (1^z \text{Cu} + 1^z \text{O}_{\text{Cu}} + 1^z \text{O}'_{\text{Cu}})$	116	$5^z \text{Y} - (4^z \text{Ba} - 1^z \text{O}_{\text{Ba}}) + (5^z \text{Cu} + 2^z \text{O}_{\text{Cu}} + 2^z \text{O}'_{\text{Cu}})$
138	$(-1^z \text{Ba} + 2^z \text{O}_{\text{Ba}}) + (9^z \text{Cu} + 1^z \text{O}_{\text{Cu}} + 1^z \text{O}'_{\text{Cu}})$	137	$7^z \text{Y} + (1^z \text{Ba} - 6^z \text{O}_{\text{Ba}}) - 6^z \text{Cu} - (4^z \text{Cu} - 3^z \text{O}_{\text{Cu}} - 3^z \text{O}'_{\text{Cu}})$
454	$12^z \text{O}_{\text{Cu}} + 12^z \text{O}'_{\text{Cu}} - 2^z \text{O}_{\text{Ba}}$	193	$3^z \text{Y} - (1^z \text{Ba} - 7^z \text{O}_{\text{Ba}}) + 8^z \text{Cu} - (5^z \text{Cu} + 1^z \text{O}_{\text{Cu}} + 1^z \text{O}'_{\text{Cu}})$
466	$17^z \text{O}_{\text{Ba}} - 1^z \text{Cu} + 1^z \text{O}_{\text{Cu}} + 1^z \text{O}'_{\text{Cu}}$	298	$11^z \text{O}_{\text{Cu}} + 11^z \text{O}'_{\text{Cu}} - 4^z \text{Y} - 1^z \text{Ba} + 1^z \text{Cu} - 1^z \text{Cu}$
		623	$15^z \text{O}_{\text{Ba}} - 7^z \text{Cu}$
B_{1g}		B_{2u}	
345	$13^z \text{O}_{\text{Cu}} - 13^z \text{O}'_{\text{Cu}}$	269	$13^z \text{O}_{\text{Cu}} - 13^z \text{O}'_{\text{Cu}}$
E_g^{**}		E_u^{**}	
66	$(5^z \text{Ba} + 5^z \text{O}_{\text{Ba}}) + (3^z \text{Cu} + 3^z \text{O}_{\text{Cu}} + 2^z \text{O}'_{\text{Cu}})$	69	$5^z \text{Y} - (3^z \text{Ba} + 2^z \text{O}_{\text{Ba}}) - 5^z \text{Cu} + (5^z \text{Cu} + 5^z \text{O}_{\text{Cu}} + 3^z \text{O}'_{\text{Cu}})$
105	$(2^z \text{Ba} + 1^z \text{O}_{\text{Ba}}) - (7^z \text{Cu} + 8^z \text{O}_{\text{Cu}} + 3^z \text{O}'_{\text{Cu}})$	126	$1^z \text{Y} - (3^z \text{Ba} + 3^z \text{O}_{\text{Ba}}) + 11^z \text{Cu} + (1^z \text{Cu} + 1^z \text{O}_{\text{Cu}})$
255	$17^z \text{O}_{\text{Ba}} - 2^z \text{Ba} - 1^z \text{O}'_{\text{Cu}}$	154	$8^z \text{Y} - (5^z \text{Cu} + 5^z \text{O}_{\text{Cu}} - 2^z \text{O}'_{\text{Cu}}) - 1^z \text{O}_{\text{Ba}}$
361	$17^z \text{O}'_{\text{Cu}} - 1^z \text{Cu} - 2^z \text{O}_{\text{Cu}}$	255	$17^z \text{O}_{\text{Ba}} - 2^z \text{Ba} - 1^z \text{O}'_{\text{Cu}} - 1^z \text{O}_{\text{Cu}}$
587	$16^z \text{O}_{\text{Cu}} - 4^z \text{Cu} + 1^z \text{O}'_{\text{Cu}}$	374	$17^z \text{O}'_{\text{Cu}} - 3^z \text{Y} - 1^z \text{Cu} - 2^z \text{O}_{\text{Cu}}$
		587	$16^z \text{O}_{\text{Cu}} - 4^z \text{Cu} + 1^z \text{O}'_{\text{Cu}}$

* Приведены округленные до целых значений относительные амплитуды смещений атомов. Смещения атомов с амплитудами менее 0.5 не указаны. Приведены смещения атомов, принадлежащих верхней половине элементарной ячейки. Зеркально-симметричные атомы нижней половины смещаются в фазе с ними в случае нечетных колебаний и в противофазе в случае четных.

** Приведены x-компоненты смещений атомов.

Во-первых, отметим, что интерпретация ИК-спектров Y-1237 упрощается благодаря тому, что, согласно результатам большинства расчетов, четыре позиционно неэквивалентных атома кислорода O_{Ba} , O_{Cu} , O'_{Cu} и O_{Cu1} определяют четыре высокочастотных колебания. В то же время три низкочастотные моды являются результатом сложной суперпозиции смещений четырех «типов» катионов (Y, Ba и два атома меди в неэквивалентных позициях Cu и Cu1) с непосредственным участием еще и атомов кислорода. Поэтому подход типа «одна мода — один сорт атомов» здесь не продуктивен, и можно говорить лишь о преимущественном вкладе определенных атомов, если это позволяют результаты расчетов.

Анализируя всю совокупность результатов (табл. 13), можно сделать вывод о том, что атомы Cu, Cu1 и Ba вносят наибольший вклад в две самые низкочастотные моды, а атомы Y — в третью, более высокочастотную моду; при этом атомы кислорода в той или иной степени принимают участие во всех этих колебаниях.

Что касается четырех «чисто» кислородных высокочастотных мод, то трем из них, определяемым колебаниями атомов O_{Ba} , O_{Cu} и O'_{Cu} , соответствуют компоненты давидовских дублетов среди КР-активных колебаний. Компоненты каждого из этих дублетов имеют одинаковую форму колебаний и, в случае колебаний в базисной плоскости xy , близки по частотам (табл. 13, 14). Четвертая мода, определяемая колебаниями атомов O_{Cu1} , занимающих позиции с центром инверсии, двойника среди четных колебаний не имеет.

Соединение Y-1236

Согласно результатам ТГА, в центре зоны Бриллюэна тетрагональной D_{4h}^1 решетки Y-1236 оптические колебания следующим образом распределяются по типам симметрии (табл. 9):

$$\Gamma_{opt} = 4A_{1g}(xx, yy, zz) + B_{1g}(xy) + 5E_g(xz, yz) + 5A_{2u}(z) + B_{2u} + 6E_u(x, y).$$

Эти колебания во многом схожи с колебаниями кристаллической решетки Y-1237. Основное различие связано с отсутствием в тетрагональной структуре атомов кислорода в позиции O_{Cu1} (число оптических колебаний уменьшается на три) и вырождением колебаний в плоскости xy . С возникновением ромбического искажения при изменении содержания кислорода происходит расщепление дважды вырожденных колебаний по схеме $E_g \Rightarrow B_{2g} + B_{3g}$, $E_u \Rightarrow B_{2u} + B_{3u}$.

$4A_{1g}$ -колебания. Эти колебания аналогичны четырем из пяти полносимметричных мод в структуре Y-1237. Они обусловлены (в порядке возрастания частоты) z -смещениями атомов Ba, Cu, синфазными колебаниями атомов кислорода в слое CuO_2 , и, наконец, колебаниями атомов O_{Ba} (табл. 15, 16).

Колебание симметрии B_{1g} характерно для перовскито-подобной решетки тетрагональной симметрии. Оно определяется противофазными колебаниями эквивалентных атомов O_{Cu} и O'_{Cu} .

$5E_g$ -колебания аналогичны ($5B_{2g} + 5B_{3g}$) — колебаниям решетки Y-1237. Из них две низкочастотные E_g -моды связаны со смещениями слоев BaO и CuO_2 , а три остальные — с атомами кислорода: O_{Ba} , а также деформационным и валентным колебаниями атомов O_{Cu} и O'_{Cu} .

Инфракрасно-активные колебания $5A_{2u} + 6E_u$ также в общих чертах напоминают соответствующие моды структуры Y-1237. Каждое из трех низкочастотных является результатом суперпозиции смещений нескольких типов атомов, остальные колебания являются в большей степени кислородными модами.

Единственное колебание симметрии B_{2u} образует давидовский дублет с B_{1g} -модой. Это колебание не является активным в оптических спектрах 1-го порядка.

3.2.4. Расчеты динамики кристаллических решеток висмутовых и таллиевых сверхпроводников

Если расчетами динамических свойств La- и Y-соединений занималось значительное количество разных групп, то Bi- и Tl-сверхпроводникам в этом отношении было уделено гораздо меньше внимания. Это связано, вероятно, со сложностью структуры этих соединений и меньшей объективностью результатов расчетов, полученных с использованием большего (по сравнению с La- и Y-соединениями) числа подгоночных параметров.

Тем не менее выделим серию работ группы авторов, которые в рамках единой оболочечной модели выполнили динамические расчеты для целого ряда ППСР: соединений Y-123 [^{61,126,130}], Bi-2212 [¹⁴²], Tl-2212 [¹⁴³], $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ и $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2m+4}$ ($n = 1-3$) [¹⁴⁴], а также Nd_2CuO_4 [¹⁴⁵]. Сначала были выполнены расчеты для иттриевых, затем для висмутовых и, наконец, для таллиевых соединений, причем каждый последующий шаг делался на базе предыдущей модели. Так, при расчетах таллиевой решетки потенциалы для взаимодействий Cu-O, O-O и Ba-O были заимствованы из расчетов решетки Y-1237, а потенциал Ca-O — из расчетов Bi-2212. В результате, лишь величина взаимодействия Tl-O являлась подгоночным параметром.

Расчетные значения частот, полученных в этих работах, приведены в табл. 12, а формы колебаний для решетки Tl-2212 — на рис. 7. Хотя большая часть расчетных величин совпадает с экспериментальными достаточно хорошо, авторам все же не удалось воспроизвести ряд частот, которые к настоящему времени можно считать измеренными достаточно надежно.

Все это дает основание предположить, что задача описания и интерпретации колебательных спектров висмутовых и таллиевых ППСР в настоящее время вряд ли может считаться решенной окончательно.

3.3. Классификация колебаний в перовскито-подобных сверхпроводниках

Как было показано выше, в рамках приближения «одно колебание — один сорт атомов» весь спектр ППСР можно разделить на два диапазона — колебаний тяжелых катионов ($\nu < 200 \text{ см}^{-1}$) и колебаний атомов кислорода ($\nu > 200 \text{ см}^{-1}$). Такой результат представляется достаточно тривиальным, учитывая соотношение масс атомов, образующих эти соединения и соответствующие межатомные расстояния. Подобные оценки применимы к любым соединениям. Однако кристаллическая решетка ППСР обладает специфическим структурным свойством — слоистым строением. Поэтому возникает вопрос: как это отражается на особенностях колебательных спектров?

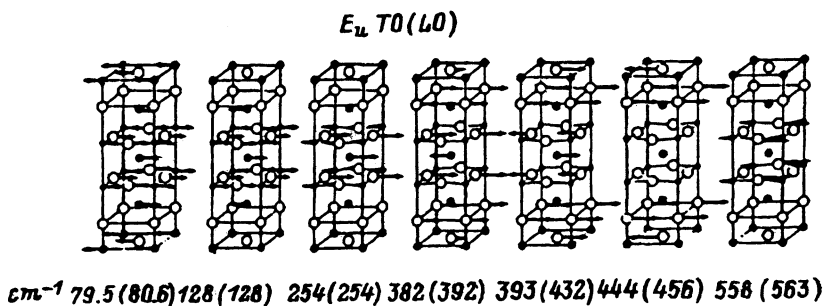
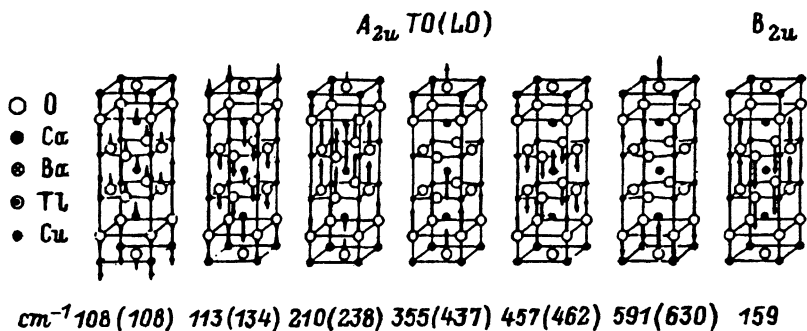
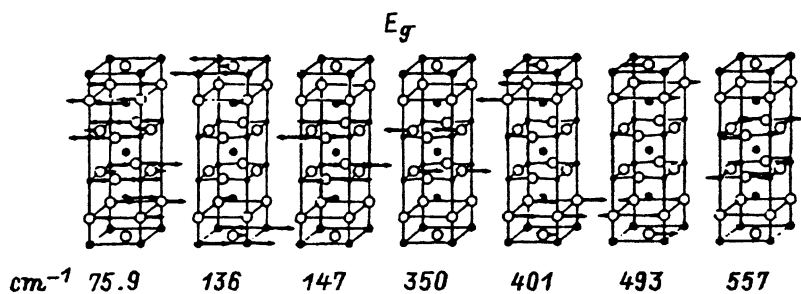
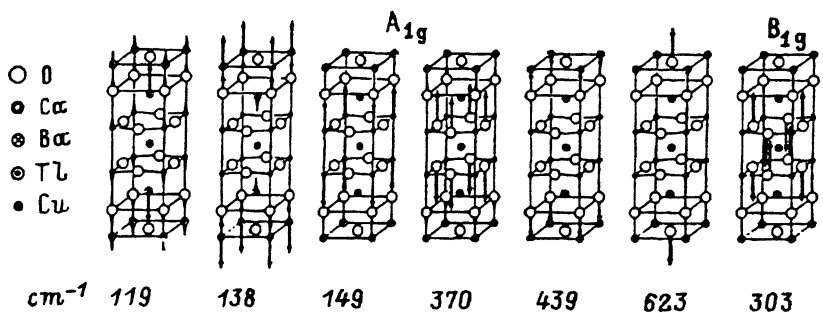


Рис. 7. Расчетные значения частот оптических колебаний и соответствующие вектора смещений атомов в центре зоны Бриллюэна кристаллической решетки TI-2212.

Длинные, средние и короткие стрелки отражают большие, средние и малые амплитуды колебаний атомов [143].

Чтобы детальнее представить общую картину динамики кристаллической решетки ППСР, целесообразно отойти от принятого во многих работах упрощенного подхода к интерпретации спектров («одна мода — один сорт атомов») и проанализировать результаты расчетов и экспериментов более строго.

Сделаем это на примере $YBa_2Cu_3O_7$. Это соединение, во-первых, обладает отчетливой структурной анизотропией (6 слоев на элементарную ячейку, $a \sim b \simeq 3.8 \text{ \AA}$, $c \simeq 11.7 \text{ \AA}$), во-вторых, подробно исследовано и, наконец, представляет собой более простой объект для анализа по сравнению с многокомпонентными Vi - и Tl -соединениями.

Обратимся к табл. 14, в которой для $Y-1237$ приведены наборы рассчитанных частот для центра $\Gamma(0, 0, 0)$ и двух других высокосимметричных точек зоны Бриллюэна $Z(0, 0, 1/2)$ и $Y(0, 1/2, 0)$, а также амплитуды смещений атомов для колебаний в центре зоны Бриллюэна [11].

Рассмотрим сначала низкочастотные оптические моды. Большинство этих колебаний соответствует смещениям слоев друг относительно друга (т.е. амплитуды смещения атомов, принадлежащих одному слою, близки, и слои смещаются как жесткий структурный фрагмент). Как указывалось выше, такие колебания следует рассматривать как межслоевые моды.

Типичным примером межслоевых колебаний являются низкочастотные моды представлений B_{2g} и B_{3g} . Колебания 78 и 79 cm^{-1} соответствуют синфазным, а колебания 103 и 104 cm^{-1} — противофазным смещениям слоев BaO и CuO_2 в плоскости xy относительно неподвижных слоев атомов Y и CuO . Таким же образом к межслоевым колебаниям можно отнести по три низкочастотные моды представлений B_{2u} и B_{3u} . Так, например, B_{3u} -колебание 64 cm^{-1} соответствует противофазному смещению слоев Y и CuO_2 относительно слоев BaO и CuO .

Слоевой характер низкочастотных колебаний атомов по оси z (двух — симметрии A_g и трех — симметрии B_{1u}) выражен не столь отчетливо, хотя и в этих случаях можно выделить отдельные слои, смещающиеся друг относительно друга.

Отметим, что сходный с полученным в [11, 135] характер смещений был установлен и другими авторами, которые использовали самые разные модели (табл. 13).

Таким образом, согласно результатам динамических расчетов, межслоевыми модами решетки $Y-1237$ являются: $\Gamma_{interl} = 2A_g + 2B_{2g} + 2B_{3g} + 3B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u}$. Это выражение в точности совпадает с соответствующим равенством, полученным с использованием ТГА в модели [11] (табл. 9).

Что касается высокочастотных колебаний, то им соответствует совсем иной характер движения атомов. Большинство из них определяется колебаниями атомов кислорода, принадлежащих только одному слою. Амплитуды смещений остальных атомов примерно на порядок меньше. Поэтому такие колебания можно рассматривать как внутрислоевые. Из табл. 14 хорошо видно, что к внутрислоевым колебаниям структуры $Y-1237$ относятся следующие моды: $\Gamma_{intra} = 3A_g + 3B_{2g} + 3B_{3g} + 4B_{1u} + 4B_{2u} + 4B_{3u}$. Этот набор также совпадает с полученным на основе симметричного подхода (табл. 9).

шинство высокочастотных мод определяются смещениями атомов кислорода в одном слое, т.е. являются внутрислоевыми.

Сходный характер оптических колебаний следует из расчетов и для других таллиевых ППСП [144], а также Bi-2212 [142].

Еще одним критерием при разделении колебаний на внутри- и межслоевые является поведение оптических ветвей в зоне Бриллюэна. Действительно, из рис. 8 и табл. 14, видно, что по характеру дисперсии вдоль направления $\Gamma-Z$ оптические колебания в Y-1237 можно разделить на два класса. Высокочастотные колебания (внутрислоевые моды) практически не меняют частот, а большинство низкочастотных ветвей (соответствующие межслоевым колебаниям) характеризуются заметной дисперсией по этому направлению. В то же время при распространении в базисной плоскости — направления $(0, \zeta, 0)$, $(\zeta, 0, 0)$, $(\zeta, \zeta, 0)$ заметной дисперсией обладают все колебания.

Таким образом, оптические колебания ППСП можно разделить на внутри- и межслоевые. Такое деление четко выражено для тех колебаний, которые соответствуют смещениям атомов в плоскости самих слоев (xy) и несколько хуже — для колебаний атомов по оси z , т.е. перпендикулярно слоям.

Выделим два обстоятельства, которые обуславливают образование меж- и внутрислоевых колебаний. Первое — соотношение масс атомов. Согласно результатам ТГА, участие в колебаниях определенной симметрии может принимать только конкретный набор атомов (табл. 10). При этом каждое из колебаний может, вообще говоря, определяться суперпозицией смещений всех этих атомов (см. например [146]). Рассмотрим низкочастотные колебания, которые обычно относят к движению тяжелых атомов. Строго говоря, в таких колебаниях могут принимать участие и взаимодействующие с ними атомы кислорода, принадлежа-

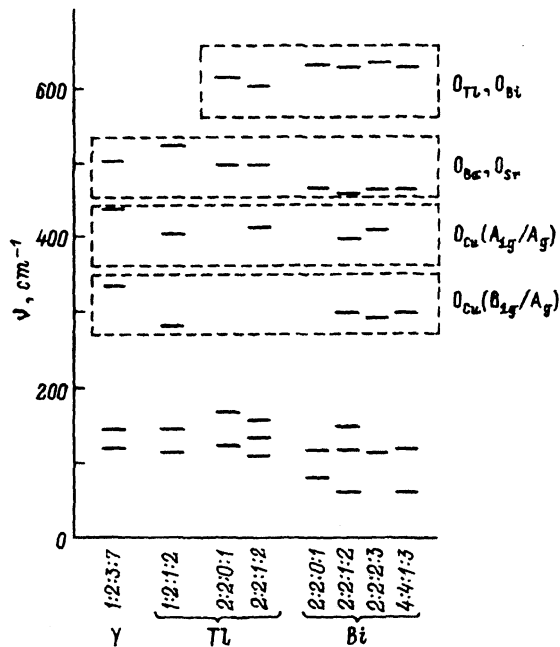


Рис. 9. Частоты A_g (A_{1g} , B_{1g})-колебаний в различных ППС. Данные заимствованы из следующих работ:

Y-1237 — [96], Tl-1212 — [63, 65],
 Tl-2201 — [65], Tl-2212 — [68],
 Bi-2201 — [39], Bi-2212 — [9],
 Bi-2223 — [9], Bi-4413 — [41].

щие тому же слою. Малая масса кислорода позволяет ему следовать за смещениями тяжелых атомов с той же амплитудой, в результате чего образуются слоевые моды. В то же время обратное соотношение масс не позволяет тяжелым атомам участвовать в «кислородных» высокочастотных модах со сравнимыми амплитудами.

Другое обстоятельство связано с распределением колебаний по спектру. Рассматривая набор колебаний определенной симметрии заметим, что межслоевые моды занимают относительно узкую спектральную область, в то время как внутрислоевые «кислородные» моды располагаются в широком диапазоне с интервалом порядка 100 cm^{-1} (это особенно хорошо видно на примере A_g -колебаний — табл. 12 и рис. 9). Низкочастотные межслоевые моды являются результатом смешивания колебаний нескольких слоев, имеющих близкие частоты. В то же время заметная разница в частотах у внутрислоевых колебаний обуславливает уменьшение взаимодействия таких мод одинаковой симметрии. Поэтому большинство высокочастотных мод определяются смещениями атомов кислорода, принадлежащего только одному слою.

3.4. Квазидвумерность фононной подсистемы перовскито-подобных сверхпроводников

Сопоставим результаты симметричного анализа, динамических расчетов и экспериментальные данные. Напомним, что ТГА в модели [11] основывается на искусственном выделении слоев в кристаллических структурах ППСР, в то время как в динамических расчетах слоистое строение *a priori* никак не учитывается. Сосредоточим наше внимание на тех результатах ТГА, которые вытекают из слоевого подхода и не могут быть получены в рамках обычного симметричного анализа трехмерного кристалла (табл. 11). Рассмотрев эти результаты, мы сможем судить о том, насколько оправдано разделение кристалла на слои и насколько удачным является деление элементарной ячейки для структуры Y-123, использованное в модели [11].

1. Межслоевые и внутрислоевые колебания. Одним из результатов ТГА явилось выражение (10) для числа внутрислоевых и межслоевых оптических колебаний в центре зоны Бриллюэна слоистого кристалла. В это выражение непосредственно входит число искусственно выделяемых слоев N_L , что существенно облегчает проверку модели. В частности, для Y-1237 это выражение принимает вид: $\Gamma = 3\Gamma_{ac} + 15\Gamma_{interl} + 21\Gamma_{intra}$ (табл. 11).

Анализ результатов динамических расчетов позволил установить, что оптические колебания ППСР действительно разделяются на внутрислоевые и межслоевые. Более того, как было показано выше, у соединения Y-1237 число Γ_{interl} и Γ_{intra} -мод каждого из симметричных представлений совпадает с предсказанным на основе ТГА.

В случае Вi- и Тi-соединений сравнивать формы колебаний, представленные в графическом виде в статьях [142–144] с результатами ТГА (разд. 2) затруднительно. Однако, и для этих структур можно по крайней мере констатировать существование низкочастотных межслоевых и высокочастотных внутрислоевых колебаний.

2. Дисперсия оптических колебаний. Из результатов ТГА [11] следует заключение о малой дисперсии по направлению Γ -Z зоны

a

b

c

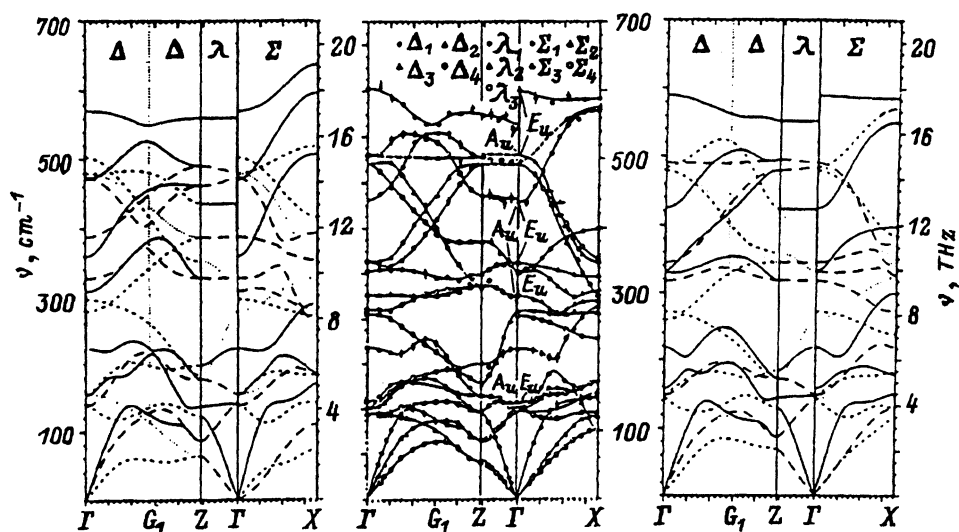


Рис. 10. Дисперсия колебательных ветвей в Nd_2CuO_4 .

a и c — результаты расчетов в рамках двух незначительно различающихся моделей [145]. Эксперимент — b.

Бриллюэна тех оптических колебаний, на которые межслоевые взаимодействия не оказывает существенного влияния. Такими колебаниями оказываются внутрислоевые моды. В то же время межслоевые моды определяются как раз межслоевыми взаимодействиями, поэтому следует ожидать заметную дисперсию этих колебаний по направлению Γ -Z.

Согласно результатам экспериментальных исследований неупругого рассеяния нейтронов в различных ППСР — Y-1237 [147], La_2CuO_4 [148], Nd_2CuO_4 [145, 149] оптические колебания действительно можно разделить на два типа: те, которые имеют заметную дисперсию по всей зоне Бриллюэна (низкочастотные моды) и те, которые являются практически бездисперсионными по направлению Γ -Z (более высокочастотные моды).

Сравним дисперсию оптических ветвей в Y-1237 и Nd_2CuO_4 (рис. 8 и 10). Существенно меньшее число слоев в расчете на примитивную ячейку в структуре Nd_2CuO_4 по сравнению с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ обуславливает возрастание межслоевого взаимодействия для внутрислоевых колебаний. В результате у Nd_2CuO_4 лишь самые высокочастотные ветви являются бездисперсионными по направлению Γ -Z, в то время как в структуре Y-1237 с большим расстоянием между одинаковыми слоями у значительной части оптических ветвей дисперсия вдоль Γ -Z отсутствует.

В динамических расчетах хорошо воспроизводится различное поведение низкочастотных и высокочастотных колебательных ветвей по направлению Γ -Z [11, 126-128, 145].

3. Дублеты в КР- и ИК-спектрах. Одним из выводов ТГА [11] явилось предсказание того, что при переходе от изолированного слоя, не обладающего центром инверсии, к объемному центросимметричному кристаллу каждая внутрислоевая мода расщепляется на две компоненты, одна из которых активна в спектрах КР, другая — в ИК-спектрах. В частности, для Y-1237 дублетами являются следующие пары колебаний: $3(A_g, B_{1u})$, $3(B_{2g}, B_{3u})$, $3(B_{3g}, B_{2u})$.

Динамические расчеты подтверждают этот вывод. Из табл. 14 видно, что для $3A_g$, $3B_{2g}$ и $3B_{3g}$ — внутрислоевых четных колебаний можно указать Давыдовские компоненты среди нечетных, имеющие сходную форму колебаний. Заметим, что в случае колебаний в базисной плоскости малое частотное расщепление соответствующих пар $3(B_{2g}, B_{3u})$ и $3(B_{3g}, B_{2u})$ свидетельствует о слабости межслоевого взаимодействия для этих колебаний.

Сравнивать эти теоретические результаты с экспериментом затруднительно, т.к. для Y-1237 отсутствуют надежные данные по ИК-спектрам, а для Y-1236 — по КР-активным колебаниям симметрии E_g . Поэтому ограничимся сопоставлением частот внутрислоевых B_{2g} -колебаний в $YBa_2Cu_3O_7$ (210, 330 и 575 cm^{-1} [92]) с найденными из ИК-измерений $YBa_2Cu_3O_{6.4}$ в поляризации $E \perp z$ тремя высокочастотными колебаниями 239, 340, 560 cm^{-1} [140].

Итак, результаты симметричного анализа в модели [11] (которые непосредственно зависят от способа разбиения, т.е. числа N_L искусственно выбранных слоев) совпадают с результатами динамических расчетов и хорошо согласуются с экспериментальными данными, что свидетельствует о справедливости слоевого подхода к анализу колебательных спектров ППСР. Можно также заключить, что в обсуждавшейся модели было использовано корректное разбиение кристалла на слои.

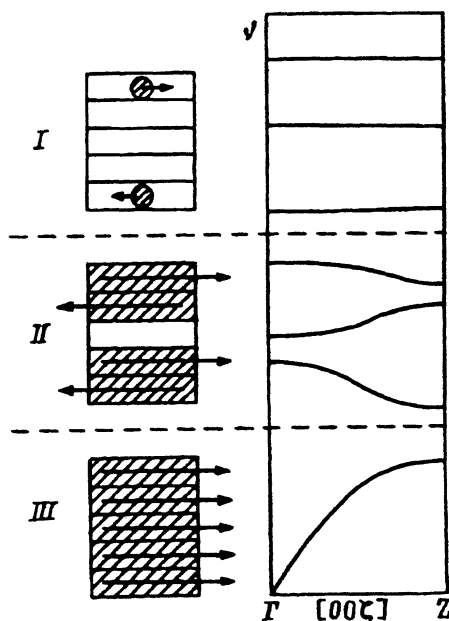


Рис. 11. Схематическое изображение трех различных типов колебаний в слоистых структурах ППСР и их дисперсии по направлению Γ - Z .

I — оптические внутрислоевые колебания; II — оптические межслоевые колебания; III — акустические колебания. Заштрихованы фрагменты структуры, принимающие участие в соответствующих колебаниях — отдельные атомы и слои.

Резюмируя все изложенное выше отметим, что в ППСР можно выделить три типа колебаний: акустические, оптические межслоевые и оптические внутрислоевые (рис. 11). Оптические межслоевые колебания представляют собой смещения слоев как целого друг относительно друга, имеют низкие частоты и характеризуются заметной дисперсией по всем направлениям зоны Бриллюэна, в том числе и по $\Gamma-Z$. Оптические внутрислоевые колебания занимают высокочастотную область спектра, сводятся к смещениям атомов кислорода и «локализованы» в одинаковых по составу слоях. Если в ППСР — структуре такие слои разделены несколькими слоями другого состава, то межслоевое взаимодействие оказывается слабым и дисперсия внутрислоевых колебаний вдоль направления $\Gamma-Z$ отсутствует.

Напомним еще один важный результат, который вытекает из экспериментов по КР. При переходе от одного соединения к другому внутри Bi - и Tl -семейств ППСР частоты «кислородных» колебаний смещаются слабо (табл. 12 и рис. 9). В то же время низкочастотные колебания, особенно в случае Tl -соединений, смещаются весьма заметно (и в процентном и в абсолютном отношении), причем отсутствует корреляция в поведении частот этих колебаний и изменении определенных межатомных расстояний (разд. 3.1.3) [65]. В рамках обсуждаемого подхода этот результат выглядит достаточно естественным: внутрислоевые моды не должны сильно зависеть от окружения, в то время как межслоевые колебания могут существенно перестраиваться при замещении соседних слоев, причем не следует ожидать однозначной зависимости их частот от какого-либо одного межатомного расстояния.

На основании проведенного анализа можно утверждать, что динамические свойства кристаллических решеток ППСР во многом определяются слоистым характером этих структур, а фоновая подсистема этих соединений имеет квазидвумерный характер.

4. Электронная подсистема перовскито-подобных сверхпроводников

4.1. Проблема механизма высокотемпературной сверхпроводимости

Обратимся теперь к механизму высокотемпературной сверхпроводимости. Хотя в подавляющем большинстве низкотемпературных сверхпроводников возникновение куперовских пар обуславливают фононы, накопленный при исследовании ППСР экспериментальный материал еще не позволяет однозначно ответить на вопрос: является ли роль фононов определяющей в механизме сверхпроводимости в этих соединениях?

К настоящему времени предложен целый ряд теоретических моделей этого явления в ППСР. Их можно достаточно условно разделить на а) чисто фононные, б) совершенно отрицающие сколь-нибудь важную роль фононов, в) смешанные. Модели, базирующиеся на фононном механизме сверхпроводимости, являясь естественным развитием подхода БКШ, в той или иной мере учитывают различные особенности ППСР. В данном обзоре им будет уделено основное внимание. Среди «нефононных» теорий можно выделить БКШ-подобные, где в качестве

спаривающих бозонов выступают электронные возбуждения, прежде всего, плазмоны [¹⁵⁰⁻¹⁵¹].

Большинство принципиально новых («экзотических») моделей высокотемпературной сверхпроводимости отрицает не только важность учета электрон-фононного взаимодействия, но и вообще возможность описания электронной подсистемы ППСР как ферми-жидкости (см., например, материалы последних конференций — [^{2,3}]). Критический анализ этих моделей содержится в обзоре [¹⁵²].

Поэтому, прежде чем обсуждать роль фононов в механизме сверхпроводимости, остановимся на тех особенностях электронной подсистемы ППСР, которые побуждают к созданию этих экзотических моделей.

4.2. Применимость модели ферми-жидкости

При $T > T_c$ все высокотемпературные сверхпроводники — «плохие» металлы, являющиеся в отсутствие легирования (исходные соединения — $YBa_2Cu_3O_6$, La_2CuO_4) хорошими диэлектриками. В этих условиях существует возможность для адиабатически медленного движения носителей, происходящего на фоне быстрых спиновых флуктуаций [¹⁵³], и возможность распределения спиновых и зарядовых степеней свободы у низкоэнергетических возбуждений между различными типами квазичастиц (соответственно, спинами и холонами [¹⁵⁴]). Кроме того, исходные соединения обнаруживают антиферромагнитное упорядочение по спину, что действительно может вести к достаточно сильным квантовым спиновым флуктуациям (так как в задаче о квантовых флуктуациях отсутствует малый параметр [¹⁵³], любое обсуждение вынуждено носит чисто качественный характер). Внутриаомные корреляции, несовместимые с моделью ферми-жидкости, характерны для меди и могут приводить к энергетической структуре ППСР-материалов, типичной для модели Хаббарда [¹⁵⁵], что должно проявляться в электронных и оптических спектрах. Подробный обзор теорий, описывающих переход этих систем в антиферромагнитное диэлектрическое состояние в результате сильных кулоновских корреляций дан в [¹⁵²].

Отметим, что попытки связать явления сверхпроводимости и антиферромагнетизма предпринимались и ранее. В то же время вывод о том, что увеличение концентрации носителей в металлах подавляет магнитное упорядочение, т.е. эти два явления конкурируют, был сделан при исследовании низкотемпературных сверхпроводников [¹⁵⁶]. Не вызывает сомнения, что роль кулоновского взаимодействия уменьшается при металлизации системы [¹⁵⁷].

В обзорах [¹⁵⁷⁻¹⁵⁹] на основе комплексного анализа оптических спектров, спектров характеристических потерь энергии электронов, экспериментальных данных по фотоэмиссии с угловым разрешением и эффекту де Гааза-ван Альфена сделан вывод о том, что кулоновские и спиновые корреляционные эффекты отчетливо проявляются лишь в диэлектрических соединениях, родственных высокотемпературным сверхпроводникам. В металлической фазе ППСР-соединений эти эффекты слабы, а все особенности спектров в области энергий порядка 1-10 eV удается объяснить в рамках обычного зонного описания. Это

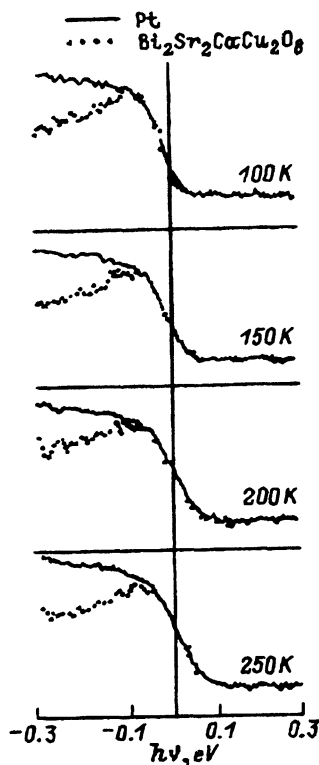


Рис. 12. Сравнение ферми-края Pt с ферми-краем Bi-2212 при различных температурах [158,160].

указывает на отсутствие в ППСП специфических возбуждений, отвечающих хаббардовским подзонам или каким-либо другим особенностям, выходящим за рамки такого описания, что ставит под сомнение обоснованность большинства «экзотических» подходов к теории сверхпроводимости в ППСП. Квадратичная зависимость ширины линий в фотоэлектронных спектрах от энергии связи, симметричная форма этих линий и четкий ферми-край выше T_c также подтверждают корректность ферми-жидкостного описания [158,160–162]. Авторы [158], следуя работе [160], сравнивают фотоэмиссионные спектры металла Pt и сверхпроводника Bi-2212 при различных температурах (рис. 12) и делают вывод, что поведение этих спектров в области уровня Ферми идентично.

Экспериментальная информация о поверхности Ферми — данные по эффекту де Гааза–ван Альфена (см., например, [163]) и по осцилляциям работы выхода в магнитном поле [164], — соответствует расчетам [165]. Приведенные в [165] сечения поверхности Ферми для Y-1237 представлены на рис. 13,а. На рис. 13,б штриховкой выделена проекция поверхности Ферми для всех k_z на плоскость $k_z = 0$. Схожая картина была получена в [166].

Отметим, что почти идеально «нестинговая» форма поверхности Ферми в La_2CuO_4 и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ действительно способствует появлению волн спиновой плотности и антиферромагнетизму этих соедине-

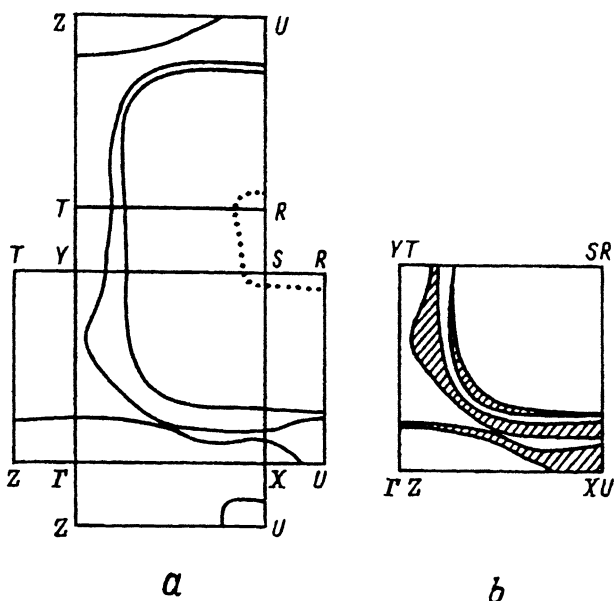


Рис. 13. Сечения поверхности Ферми для Y-1237 — (a); проекция поверхности Ферми на плоскость $k_z = 0$ — (b) [165].

ний. Разрушение нестинга при легировании «исходных соединений» (изменении количества носителей) предотвращает их переход в антиферромагнитную фазу, тем не менее «нестинговые» эффекты, возможно, следует учитывать при описании электронной подсистемы ППСР. Так, теория нестинговой ферми-жидкости [167,168] хорошо описывает ряд экспериментальных данных (проводимость, отражение и электронное комбинационное рассеяние света). Учет эффектов нестинга позволяет описать и необычное температурное поведение эффекта Холла [169]. В то же время, и оптические свойства ППСР, и целый ряд термодинамических и кинетических характеристик этих материалов могут быть описаны при учете электрон-фонового взаимодействия в рамках ферми-жидкостного подхода (подробнее см. [157]).

Несмотря на столь весомые аргументы, возможность описания электронной подсистемы в нормальном состоянии ППСР-материалов как ферми-жидкости все еще подвергается сомнению в значительной части как экспериментальных, так и теоретических работ. Это связано с тем, что ферми-жидкость в ППСР обладает целым рядом специфических особенностей. Феноменологический анализ, проведенный в [170], показал, что практически все необычные черты нормального состояния ППСР могут быть объяснены на основе гипотезы о существовании необычного (некогерентного) состояния ферми-жидкости, находящейся на грани вырождения, и названной в [170] маргинальной. Действительно, из экспериментов можно было бы сделать вывод о существовании «нарушений» основных положений теории ферми-жидкости (последние сформулированы в [171]). Однако эти «нарушения» не только естественны при $T > T_c$ (так как истинно основное состо-

яние ферми-системы реализуется при $T = 0$), но и описаны к настоящему времени в рамках ферми-жидкостного подхода при учете электрон-фононного взаимодействия (см. обзор [157] и ссылки [40-45] в нем).

4.3. Зонная структура перовскито-подобных сверхпроводников

Целый ряд специфических особенностей в поведении электронной подсистемы ППСП проистекает из особенностей их зонного строения. Отметим, что в настоящее время зонные расчеты дают более детальное описание электронной структуры ППСП, чем эксперименты (прежде всего, это — фотоэмиссионные исследования). Улучшение разрешения (энергетического и углового) в экспериментах позволяет выявлять тонкие детали электронного строения этих материалов, но в целом зонная картина является уже практически общепринятой (см., например, обзоры [158,159,172,173]).

Ее основные черты следующие (рис. 14) [174]: в энергетические зоны, пересекающие уровень Ферми и, следовательно, содержащие носители тока, вносят сравнимые вклады $\text{Cu-}3d$ - и $\text{O-}2p$ -состояния; в верхней части единой сильно гибридизированной $\text{Cu-}3d_{x^2-y^2}/\text{O-}2p_{x,y}$ зоны расположены антисвязывающие зоны пониженной размерности; практически все зоны, расположенные вблизи поверхности Ферми, являются существенно двумерными.

Большое число атомов в примитивной ячейке усложняет теоретические исследования электронной структуры и химической связи в ППСП точно так же, как и теоретический анализ фононной подсистемы, о котором речь шла выше. В силу ряда неизбежных приближений результаты ранних расчетов зонной структуры плохо согласовывались с данными эксперимента, которые, в свою очередь, на начальной стадии исследований часто не были достаточно точными. Расхо-

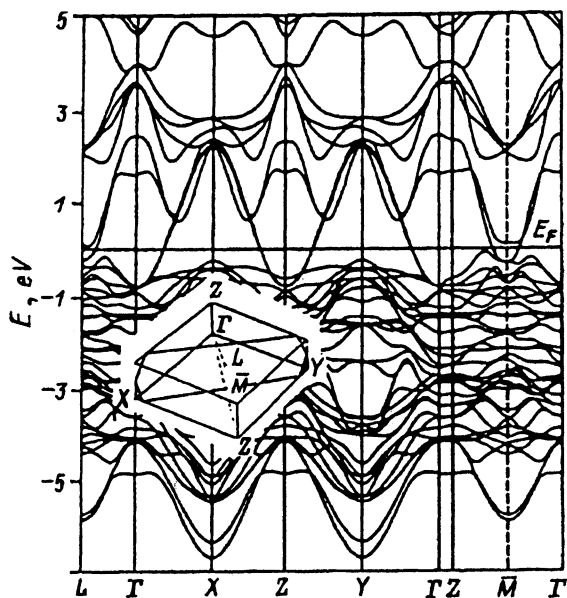


Рис. 14. Структура электронных энергетических зон в $\text{Bi-}2212$ [174].

ждение в энергетическом положении особенностей в расчетных и экспериментальных спектрах достигало нескольких электрон-вольт, что и привело вначале к утверждению о неприменимости собственно одноэлектронного подхода к этой задаче. Последовательные уточнения приближения для используемого в расчетах эффективного потенциала кристалла, с одной стороны, и получение надежных спектров, с другой стороны, позволили улучшить соответствие расчетных и экспериментальных данных по зонной структуре. Тем не менее их согласование представляется маловероятным, прежде всего из-за невозможности учесть достаточно сильные электронные внутриаомные корреляции на атоме меди.

Основные подходы, применяющиеся в зонных расчетах, используют метод псевдофункций и линеаризованные методы присоединенных плоских волн и muffin-tin орбиталей с различными потенциалами. Эти методы позволяют описать зонное строение кристаллов, E_k ; полные и парциальные плотности состояний; зарядовые распределения в пространстве (что позволяет исследовать характеристики химической связи между различными атомами) и зарядовые плотности для отдельных зон; форму поверхности Ферми. Основываясь на результатах зонных расчетов, многие авторы пытались оценить константы электрон-фононного взаимодействия, вычислить T_c и, в конце концов, установить механизм высокотемпературной сверхпроводимости. Обзоры пионерских работ, где были описаны общие особенности электронной подсистемы ППСР-материалов, воспроизводимые во всех расчетах, содержатся, например, в [38,172,173].

4.4. Квазидвумерность электронной подсистемы перовскито-подобных сверхпроводников

Так же, как и квазидвумерность фононной подсистемы, обсуждавшаяся выше, квазидвумерность электронной подсистемы является весьма существенным фактором, который проявляется в кинетических, транспортных и оптических свойствах этих соединений. Проводимость ППСР-материалов в нормальном состоянии определяется, в основном, транспортными свойствами слоев CuO_2 .

Слоистое кристаллическое строение ППСР приводит к достаточно высоким значениям плотности состояний электронов на ионах Cu и O_{Cu} (так как электроны локализованы преимущественно в слое CuO_2), к слабой экранировке кулоновских потенциалов ионов в z -направлении, и к сильному электрон-фононному взаимодействию за счет кулоновских потенциалов Маделунга [157].

Квазидвумерность электронной подсистемы ППСР отчетливо проявляется в их зонном строении [38,172,173]. Слабая дисперсия практически всех зон вдоль направления $\Gamma-Z$ есть следствие слоистости этих соединений и свидетельствует об относительно слабом влиянии взаимодействия между слоями (по крайней мере, между слоями из разных примитивных ячеек) на электронную структуру. В пользу этого вывода свидетельствует также слабая дисперсия поверхности Ферми вдоль направления $\Gamma-Z$, т.е. узость заштрихованной области на рис. 13, *b*. В то же время, заметная дисперсия зон вдоль других направлений и значительная ширина основной $\text{Cu}-3d/0-2p$ зоны указывают на сильное взаимодействие атомов в слоях CuO_2 — рис. 14.

При расчетах электронной структуры обычно не производится искусственное разделение решетки ППСР на отдельные слои. Поэтому выделим работу [175], где был выполнен первый неэмпирический расчет электронной структуры кристалла $YBa_2Cu_3O_7$ методом Хартри-Фока, при этом слоистое строение ППСР использовалось как существенный фактор. В расчете были введены двупериодические и однопериодические элементарные ячейки кристалла, моделирующие, соответственно, отдельные медь-кислородные слои и цепочки и содержащие также атомы кислорода на оси z . На первом этапе рассчитывалась электронная структура двупериодической системы с ячейкой $[CuO_3]^{m-}$ в Маделунговском поле остального кристалла при фиксированных зарядах на атомах Y , Ba , Cu и O_{Ba} . При этом поле точечных зарядов других медь-кислородных слоев (кроме рассматриваемого) учитывалось самосогласованно. На втором этапе рассчитывалась однопериодическая система с ячейкой $[CuO_3]^{n-}$ при фиксированных зарядах на остальных атомах трехмерного кристалла.

В результате, было показано, что обнаруженные экспериментально дырочные состояния связаны с отдельной медь-кислородной плоскостью и не затрагивают слоев BaO . Была также выявлена слабая чувствительность результатов расчета двупериодической модели к изменению внешнего кристаллического поля.

Вместе с тем, расчет однопериодической модели показал, что зарядовое состояние атомов меди и кислорода и порядок связи атомов в цепочках чувствительны к изменению поля окружающего кристалла. Таким образом, медь-кислородные цепочки вряд ли можно рассматривать как самостоятельные подсистемы трехмерного кристалла.

Наконец, для двупериодической модели верхние валентные энергетические зоны оказались качественно близки к полученным для трехмерного кристалла $YBa_2Cu_3O_7$.

Эти результаты коррелируют с данными полуэмпирических расчетов [176] в приближении полного пренебрежения дифференциальным перекрытием [117]. В [176] наряду с самосогласованным расчетом трехмерного кристалла были выполнены расчеты трех модельных фрагментов: (1) слоя CuO_2 в маделунговском поле остального кристалла (при этом заряды на атомах, окружающих фрагмент, взяты из расчета трехмерного кристалла); (2) двух слоев CuO_2 ; (3) двух слоев CuO_2 и

Таблица 17

Порядки связей между атомами в различных моделях кристалла $YBa_2Cu_3O_7$

Атомы, участвующие в связи	Трехмерный кристалл	Слой CuO_2	Два слоя CuO_2	Два слоя CuO_2 и цепочка $Cu1-O_{Cu1}$
$Cu-O_{Cu1}$	0.001			0.001
$Cu-O_{Cu}$	0.154	0.200	0.199	0.172
$Cu-O'_{Cu}$	0.118	0.168	0.168	0.195
$Cu-O_{Ba}$	0.042			
$Cu-Cu1$	0.022			0.001
$Cu-Y$	0.012			
$Cu-Ba$	0.001			

медь-кислородной цепочки $\text{CuI}-\text{O}_{\text{CuI}}$. Заряды на атоме Cu для трех моделей (+1.68, +1.67, +1.67) оказались близки к заряду на этом атоме в трехмерном кристалле (+1.57). Во всех трех моделях невелико отличие от трехмерного кристалла и для зарядов на атомах кислорода O_{Cu} , O'_{Cu} .

В табл. 17 приведены полученные для трехмерного кристалла порядки связей атома Cu с другими атомами элементарной ячейки. Из таблицы видно, что их величины в случае $\text{Cu}-\text{O}_{\text{Cu}}$ и $\text{Cu}-\text{O}'_{\text{Cu}}$ существенно больше, чем в случае $\text{Cu}-\text{O}_{\text{CuI}}$ и $\text{Cu}-\text{O}_{\text{Ba}}$. При относительно больших межатомных расстояниях еще заметны и порядки связей $\text{Cu}-\text{CuI}$, $\text{Cu}-\text{Y}$. Именно поэтому замена атомов CuI и Y точечными зарядами приводит к изменению соответствующих величин для слоя CuO_2 по сравнению с объемным кристаллом (см. стб. 4 в табл. 16). Вместе с тем, сравнение столбцов 2 и 3 показывает, что учет взаимодействия между слоями CuO_2 практически не изменяет порядки связей атомов внутри слоя.

Таким образом, расчеты электронной структуры показывают: 1) определенную «независимость» слоев; 2) различие величины дисперсии вдоль направлений $\Gamma-Z$ и $\Gamma-X, Y$; 3) своеобразие цепочек CuIO_{CuI} . Важно отметить, что эти особенности электронной подсистемы находят отражение в особенностях поведения фононной подсистемы, которые обсуждались выше в разд. 3.

Итак, основные особенности электронной подсистемы ППСР обусловлены слоистым характером этих соединений и наличием слоев CuO_2 в их кристаллической структуре. Как показывают эксперименты, в нормальном состоянии перовскито-подобные сверхпроводники являются металлами с хорошо выраженными ферми-свойствами. Квазидвумерность электронной подсистемы является весьма существенным фактором, который проявляется в зонном строении ППСР, слабой дисперсии поверхности Ферми вдоль направления $\Gamma-Z$, а также в кинетических, транспортных и оптических свойствах этих соединений.

5. Фононы и механизм высокотемпературной сверхпроводимости

При обсуждении возможного вклада фононов в механизм высокотемпературной сверхпроводимости, следует ответить на ряд вопросов. Во-первых — о необходимости учета электрон-фононного взаимодействия, т.е. об его эффективности в ППСР; во-вторых — о достаточности только электрон-фононного взаимодействия для описания как высоких значений T_c , так и необычных свойств ППСР в нормальном и сверхпроводящем состояниях; в третьих — о согласованности параметров, получаемых из различных экспериментов.

5.1. Модель БКШ и ее развитие

В условиях применимости концепции ферми-жидкости в рамках квази-частичного описания электронной подсистемы логичным выглядит использование моделей, развивающих подход БКШ и базирующихся, в частности, на уравнениях Элиашберга [177] (см. обзор [178]). Отметим, что, критикуя недостатки подобного подхода, ряд авторов имеют в виду не эти, усовершенствованные модели, а собственно теорию БКШ, в рамках которой действительно не удается описать весь спектр экспериментальных данных.

Указанием на возможность построения модели типа БКШ при описании сверхпроводимости в ППСР служат экспериментальные проявления куперовского спаривания носителей. Измерения кванта магнитного потока $[^{179,180}]$ дают величину $h/2e$ (как и в низкотемпературных сверхпроводниках), а из экспериментов по андреевскому отражению следует, что заряд носителей в ППСР при $T < T_c$ равен $2e$ $[^{181}]$.

Учет электрон-фононного взаимодействия позволяет достаточно хорошо (количественно) описать свойства не только нормального но и сверхпроводящего состояния ППСР, и, в частности, объяснить целый ряд особенностей в поведении термодинамических и кинетических характеристик этих материалов (особенно вблизи T). Среди успехов усовершенствованных моделей выделим описание температурного поведения сопротивления $[^{182}]$, теплоемкости $[^{183}]$, критического магнитного поля $[^{184,185}]$, немонотонного поведения критической температуры при изменении концентрации носителей $[^{186}]$ и числа проводящих слоев в этих материалах $[^{185,187,188}]$. Отметим модель $[^{189}]$, дополнительно учитывающую в рамках подхода БКШ многофононные процессы в электрон-фононном взаимодействии и описывающую целый ряд свойств ППСР.

В качестве бозонов, определяющих взаимодействие в БКШ-подобных моделях рассматриваются не только фононы, но и, например, плазмоны: дополнительное притяжение может возникнуть в экранном кулоновском взаимодействии за счет динамических эффектов запаздывания, обусловленных обменом виртуальными квантами коллективных возбуждений электронной природы. В работе $[^{190}]$ (развивающей подход $[^{191,192}]$) наряду с фононами учтены возбуждения электронного типа и показано, что в анизотропной модели зарядово-независимого «плазмонного» механизма сверхпроводимости удается описать многие особенности ППСР. Существует несколько моделей «плазмонной» сверхпроводимости, подразумевающих, однако, различную природу плазменных возбуждений (см. обзор $[^{150}]$; ряд моделей перечислен в $[^{193}]$).

К сожалению, спектр плазменных колебаний в ППСР к настоящему времени исследован недостаточно. Известно, что в ППСР имеются высокочастотные колебания валентных электронов с энергией в десятки электрон-вольт $[^{194,195}]$, среднечастотные колебания свободных носителей с энергией порядка 1 eV $[^{193}]$, и низкочастотные моды различного происхождения. Детальное исследование плазменного спектра еще предстоит, и, в настоящее время, не следует отрицать возможность плазмонного механизма высокотемпературной сверхпроводимости (как основного или дополнительного).*

Интересно, что БКШ-подобное описание с достаточно сильным электрон-бозонным взаимодействием оказывается ближе к феномено-

* Хотя в $[^{156}]$ указывалось, что эффективность электронных механизмов мала, существует диаметрально противоположная точка зрения (например, $[^{151,196}]$), согласно которой плазмоны играют определяющую роль в механизме высокотемпературной сверхпроводимости. Дело в том, что сложное строение новых сверхпроводников может приводить к интенсификации нефононных механизмов. Согласно $[^{157}]$, последние, даже мало эффективные сами по себе, могут значительно усилить фононный механизм.

логической двухжидкостной модели, чем к теории БКШ со слабой связью. Как предполагается в [157], это связано с заполнением сверхпроводящей щели в спектре возбуждений нормальными состояниями, что является следствием достаточно сильного затухания у квазичастичных возбуждений, т.е. сильного электрон-бозонного взаимодействия. Именно последнее и приводит к появлению необычных черт в поведении нормального состояния высокотемпературных сверхпроводников.

5.2. Электрон-фононное взаимодействие в перовскито-подобных сверхпроводниках

Описание электрон-фононного взаимодействия в ППСП представляет собой крайне сложную задачу. Тем не менее, имеется ряд упрощающих обстоятельств.

ППСП (как, впрочем, и все основные неорганические сверхпроводники) имеют кристаллическую решетку с центром инверсии. Все центрозонные колебания делятся на нечетные (дипольно-активные, проявляющиеся в ИК-спектрах) и четные (активные в КР 1-го порядка), характер взаимодействия которых с носителями различен — см., например, [197–199].

Наличие центра инверсии приводит к тому, что взаимодействие электронов с электрическими полями, связанными с нечетными оптическими колебаниями, запрещено по симметрии. Этот запрет относится к фононам не только к $k = 0$, но и с другими волновыми векторами, группа симметрии которых G_k содержит инверсию.

В то же время для четных колебаний взаимодействие с носителями разрешено по симметрии: в этом случае рассеяние носителей происходит на деформационном потенциале,* который слабо зависит от волнового вектора колебания [197].

Важно отметить, что интенсивность линий в спектрах КР непосредственно зависит от эффективности электрон-фононного взаимодействия. Следовательно, эти спектры отражают соотношение парциальных вкладов соответствующих колебательных ветвей в электрон-фононное взаимодействие. Поэтому частоты интенсивных линий в спектрах КР естественно использовать как реперные в различных модельных расчетах (как это было сделано, например, при вычислении T_c в [200]).

5.2.1. Корреляция между T_c и спектрами КР

Одной из принципиальных особенностей фононной подсистемы ППСП по сравнению с низкотемпературными сверхпроводниками является существенное (почти на порядок) увеличение протяженности колебательного спектра за счет высокочастотных оптических фононов.

* Обращает на себя внимание также определенное сходство КР-активных оптических и акустических фононов. И те, и другие колебания вносят линейный вклад в электронную поляризуемость; и те, и другие проявляются в спектрах КР 1-го порядка. Аналогично и формальное описание взаимодействия электронной подсистемы с этими колебаниями — через деформационный потенциал.

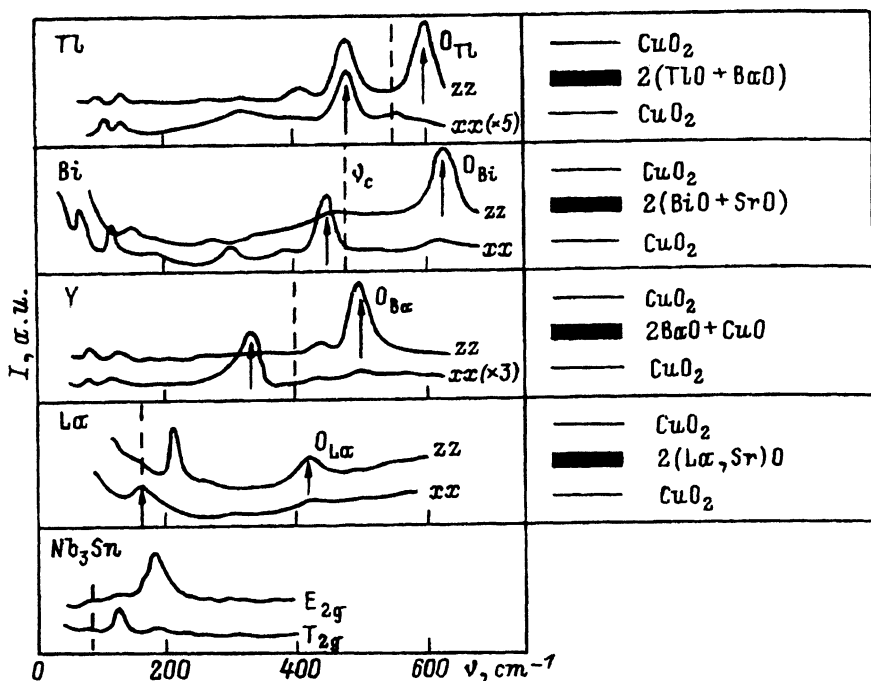


Рис. 15. Поляризованные спектры КР представителей различных классов ППСР [9,65,92,202] и низкотемпературного сверхпроводника Nb_3Sn [203]. Вертикальные штриховые линии соответствуют частотам $\nu_c = 2\pi T_c$. Схематически отражено слоевое строение соответствующих ППСР.

При этом протяженность колебательного спектра у различных купратных ППСР отличается незначительно. Однако, для КР-активных колебаний наблюдается корреляция между частотами наиболее интенсивных линий в спектрах и максимальной критической температуры $T_{c,max}$ при переходе от одного класса ППСР к другому.

Эта корреляция подробно рассматривалась в работах [85,89,201]. Ее существование поясняет рис. 15, на котором приведены спектры КР представителей различных классов ППСР и, для сравнения, спектры низкотемпературного сверхпроводника Nb_3Sn ($T_c = 18$ К). В качестве репера вертикальными штриховыми линиями отмечены частоты $\nu_c = 2\pi T_{c,max}$, соответствующие $T_{c,max}$ для каждого из четырех классов ППСР: $T_{c,max} \approx 36$ К для лантан-стронциевого $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ класса, 92 К для иттриевого $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, 110 К для висмутового класса с общей структурой $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ и, наконец, 125 К для таллиевого — $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$. В этих спектрах можно выделить две характеристические линии. Во-первых, линию, имеющую наибольшую интенсивность в базисных поляризациях xx (yy), и, во-вторых, наиболее высокочастотную интенсивную линию (поляризация zz). На рис. 15 эти линии также отмечены стрелками.

Подчеркнем, что высокочастотная область спектра КР зависит от изменяющихся от соединения к соединению структурных элементов перовскито-подобных соединений. Действительно, выделенные на рис. 15 линии в поляризации zz определяются полносимметрич-

ными (A_g/A_{1g}) колебаниями атомов кислорода в слоях, разделяющих медь-содержащие плоскости: колебаниями атомов O_{La} в лантановых соединениях, O_{Ba} в соединениях Y-123, O_{Bi} в висмутовых и O_{Tl} в таллиевых. Кроме того, в Tl- и Bi-ППСП выделенные линии в поляризациях xx (yy) связаны с колебаниями атомов кислорода также из переменных структурных элементов — O_{Ba} и O_{Sr} .

Из рис. 15 хорошо видно, что возрастание частот наиболее интенсивных КР-активных колебаний происходит с одновременным ростом T_c . Такая корреляция представляется не случайной и может рассматриваться как аргумент в пользу фононного вклада в механизм высокотемпературной сверхпроводимости. Существование этой корреляции, по-видимому, следует связывать с тождественностью механизмов сверхпроводимости во всех перечисленных ППСР и связью их сверхпроводящих свойств с общим структурным элементом — плоскостями CuO_2 .

5.2.2. Спектральный интервал $2\pi T_c$

Для различных моделей фононного спектра в [204,205] было показано, что наибольший вклад в величину T_c вносят фононы с частотой $\nu \simeq 2\pi T_c$ (здесь и далее опущен множитель $k_B/hc \simeq 0.7 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$). Выводы этих работ уточнялись в [206,207], где был подтвержден основной результат: наличие оптимальной средней частоты фононного спектра, определяющей максимум T_c . Существование такого максимума есть следствие компенсации роста T_c , пропорционального общей протяженности спектра, относительным уменьшением (с фактором $1/\nu^2$) вклада фононов с более высокими частотами. Равенство для оптимальной частоты $\nu_c = 2\pi T_c$ может не выполняться с высокой точностью из-за несовпадения реального спектра с модельным, однако отличие не должно быть значительным. Таким образом, выполнение этого соотношения может служить указанием на эффективность фононного механизма, а соответствующий диапазон колебательного спектра (для ППСР это — среднечастотная область оптических колебаний) представляет наибольший интерес.

Анализ результатов туннельных экспериментов позволяет выявить определенные закономерности трансформации спектральной плотности электрон-фононного взаимодействия $S(\nu) = \alpha^2(\nu)F(\nu)$. Сравнение частотных зависимостей спектральной плотности $S(\nu)$ для висмутовых фаз с разными T_c проведено в [208] — рис. 16. В спектральном диапазоне

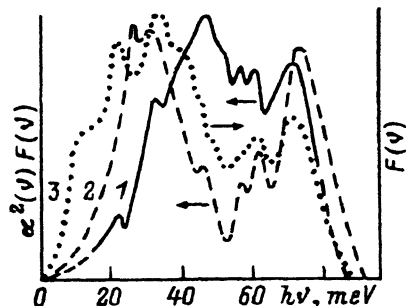


Рис. 16. Спектральная плотность электрон-фононного взаимодействия $\alpha^2(\nu)F(\nu)$ для висмутовых ППСР с $T = 65 \text{ K}$ (1) и 23 K (2), а также фононный спектр $F(\nu)$ (3) [208].

300–600 cm^{-1} (40–70 meV) значения функции $S(\nu)$ у более высокотемпературного соединения значительно больше, чем у низкотемпературного. С этим, в частности, и может быть связано повышение T_c в данном случае.

5.2.3. Аномальное поведение линий в спектрах КР

Отметим одно интересное совпадение. Для большинства низкотемпературных сверхпроводников с хорошей точностью выполняется соотношение $2\Delta \approx 3.5 T_c$. Однако, для ППСП ширина сверхпроводящей щели больше и находится в диапазоне $2\Delta = (5 \div 8) T_c$ (см. [209, 210]). Следовательно, в случае ППСП выполняется соотношение $\nu_c = 2\pi T_c \approx 6 T_c \approx 2\Delta$. Величина ν_c составляет $\approx 400 \text{ cm}^{-1}$ для соединений 1237 с $T_c \approx 90 \text{ K}$ и $\approx 480 \text{ cm}^{-1}$ для Вi-содержащих ППСП с $T_c \approx 110 \text{ K}$.

Непосредственное проявление электрон-фононного взаимодействия, коррелирующее со сверхпроводящими свойствами материалов, было обнаружено в фононных спектрах в области $\nu \approx \nu_c$ как аномальное поведение частот, полуширин и интенсивностей ряда линий при изменении температуры, либо с приложением магнитного поля, либо с изменением состава соединений.

Первой среди работ, посвященных таким исследованиям, является [73], где в спектрах КР Y-1237 наблюдалось аномальное уменьшение частоты (смягчение) линии $\nu(\text{O}_{\text{Cu}}) \approx 340 \text{ cm}^{-1}$ на величину $\approx 7 \text{ cm}^{-1}$ в сверхпроводящей фазе при понижении температуры от 92 K до 10 K. В дальнейшем этот результат был подтвержден в целом ряде работ [86, 211–214] — рис. 17. В частности, в [214] наблюдалось смягчение $\nu(\text{O}_{\text{Cu}})$ в спектрах КР соединений R-1237 с различными замещениями $Y \rightarrow R = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}$.

Сходные эффекты наблюдались и в спектрах КР висмутовых сверхпроводников Вi-2212 [102, 215] и Вi-4413 [41] — рис. 18. Отметим, что в этом случае колебание $\nu(\text{O}_{\text{Cu}}) \approx 295 \text{ cm}^{-1}$, аналогичное тому, которое смягчается в соединениях 1237, не обнаруживает каких-либо аномалий в температурном поведении. Смягчение при $T < T_c$ наблюдается у колебания $\nu(\text{O}_{\text{Sr}}) \approx 460 \text{ cm}^{-1}$, которое попадает в спектральную область $\nu \approx \nu_c \approx 2\Delta$.

Принципиальным моментом явилось доказательство того, что смягчение линий в спектрах КР связано именно со сверхпроводящим пере-

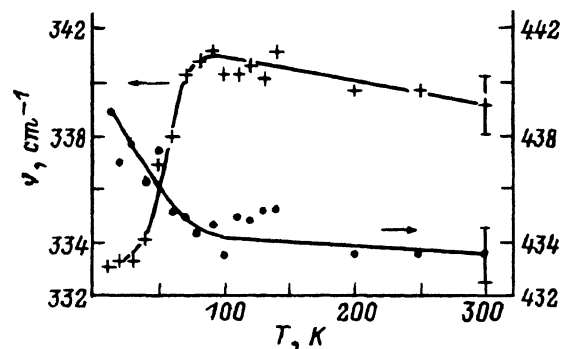


Рис. 17. Температурные зависимости частот двух линий в спектре КР Y-1237:

смягчение моды 340 cm^{-1} и ужесточение моды 435 cm^{-1} при $T < T_c$ [219].

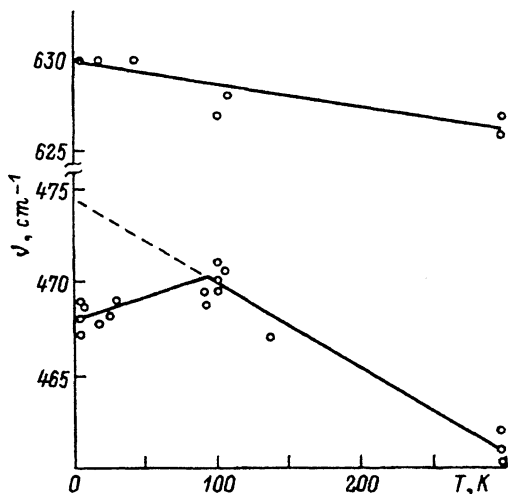


Рис. 18. Температурные зависимости частот линий 460 см^{-1} и 625 см^{-1} в спектре КР Bi-4413 [41].

ходом, а не с другими явлениями, которые в принципе могут вызывать аномальное температурное поведение колебаний (например, структурными фазовыми переходами). Связь наблюдавшихся эффектов с переходом в сверхпроводящее состояние подтверждается рядом экспериментов. В частности, в спектрах КР несверхпроводящих соединений с той же структурой (123) — Y-1236 или Rg-1237 не наблюдается смягчение линий вплоть до гелиевых температур [80,216,217]. При изучении спектров КР в магнитном поле до 10 Т [218] было установлено, что при уменьшении критической температуры $T_c(H)$ (максимальный сдвиг составлял 5–6 К) коррелированно по температуре смещается также и начало аномального смягчения линии $\nu(\text{O}_{\text{Cu}}) \approx 340\text{ см}^{-1}$. Таким образом, при разрушении сверхпроводящего состояния магнитным полем исчезает и аномалия в поведении колебательной подсистемы.

Другой эффект, наблюдавшийся в спектрах КР соединений Y-1237 и напрямую обусловленный электрон-фононным взаимодействием, состоит в ужесточении (дополнительном к обычному температурному смещению) линии $\approx 435\text{ см}^{-1}$ при $T < T_c$ приблизительно на 4 см^{-1} [219] — рис. 17.

Аномальное температурное поведение КР-активных линий было описано в рамках теории сильной связи ($\lambda = 2.9$) с параметром щели $2\Delta = 333\text{ см}^{-1} = 5.2T_c$ [220]. В результате этих расчетов было установлено, что колебательная подсистема ППСП характеризуется не только спектральным диапазоном смягчения колебаний, но и более высокочастотной относительно 2Δ областью, где при $T < T_c$ должно происходить ужесточение фононов. Результаты этой работы были использованы в [219] (рис. 19,а), где была определена парциальная константа электрон-фононного взаимодействия $\lambda = 0.02$ для моды 340 см^{-1} .

Заметим, что к полученным в [219] оценкам λ надо относиться с определенной осторожностью. Расчеты, проведенные в [221] для приближений как сильной ($\lambda = 3$ и $\lambda = 7.8$), так и слабой связи, достаточно хорошо совпадают с экспериментом. Более того, в [222] было показано, что аномальное поведение фононов при $T < T_c$ может не являть-

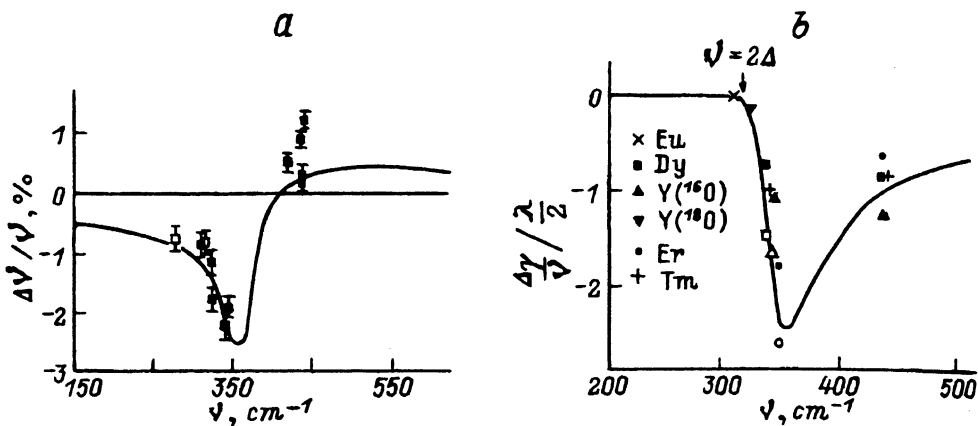


Рис. 19.

а) — Относительный сдвиг фононных мод при изменении температуры от $T = 90$ К до $T = 10$ К в $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($R = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Tm}$) и в $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, сплошная линия — расчет [219] в модели сильной связи [220]. Незаштрихованные квадраты соответствуют ИК-активным модам. б) — Уширение двух фононных мод при изменении температуры от 90 К до 10 К в соединениях $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с различными редкоземельными элементами R , кривая — результаты расчета [226].

ся следствием сколь-нибудь сильного электрон-фононного взаимодействия, так как должно наблюдаться почти при любом механизме сверхпроводимости в случае совпадения частоты фонона с величиной щели.

В [223] был исследован эффект смягчения моды 340 cm^{-1} в $\text{Y}-1237$ в зависимости от волнового вектора для направлений $(0, 0, \zeta)$ и $(\zeta, 0, 0)/(0, \zeta, 0)$. Было обнаружено сильное уменьшение эффекта с ростом $k_{x,y}$. Эти экспериментальные результаты совпадают с теоретическими предсказаниями модели [220], где предполагалась цилиндрическая форма поверхности Ферми (т.е., практически, квазидвумерный случай).

Важно подчеркнуть, что, согласно модели [220], смягчаться должны фононные ветви, активные в спектрах КР I-го порядка. В этой связи отметим, что наблюдается также аномальное температурное поведение ИК-активных колебаний. Однако, во-первых, смягчение ряда ИК-линий было обнаружено при температурах, существенно превосходящих T_c , и, во-вторых, была установлена корреляция между смягчением линий в ИК-спектрах и возникновением спиновых аномалий выше T_c . Эти эффекты подробно обсуждаются в обзоре [66].

Важное значение имеет также изучение концентрационного и температурного поведения формы линий. В спектрах КР $\text{Y}-1237$ на линиях $\nu(\text{Ba}) \simeq 112 \text{ cm}^{-1}$ и $\nu(\text{O}_{\text{Cu}}) \simeq 337 \text{ cm}^{-1}$ наблюдалось проявление эффекта Фано, который состоит в специфических отклонениях формы линии от обычной симметричной лоренцевой формы [211, 212, 224] — рис. 20. Отметим, что при переходе к несверхпроводящим соединениям, таким как $\text{Y}-1236$ или $\text{Pr}-1237$, линии принимают симметричную форму [216, 224, 225].

С понижением температуры при $T < T_c$ в спектрах КР $\text{Y}-1237$ наблюдалось дополнительное уширение линий $\nu(\text{O}_{\text{Cu}}) \simeq 340 \text{ cm}^{-1}$, 435 cm^{-1} [226], которое связывается с появлением дополнительного ка-

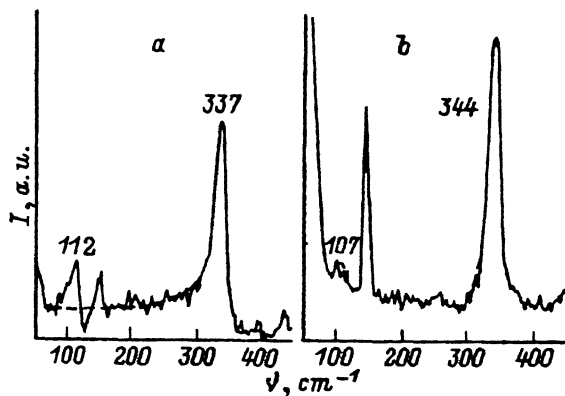


Рис. 20. Спектры КР соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с $\delta \approx 0$ (а) и $\delta \approx 1$ (б) [224].

нала рассеяния при возникновении сверхпроводящей щели 2Δ для фононов с $\nu \leq 2\Delta$. В результате обработки этих зависимостей (см. рис. 19, б) в модели сильной связи [220], было определено следующее значение для величины щели $309 \text{ cm}^{-1} < 2\Delta < 323 \text{ cm}^{-1}$ или $2\Delta/T_c = 4.95 \pm 0.10$, что близко к результату, полученному при обработке частотных зависимостей.

И, наконец, в спектрах КР наблюдались аномалии в поведении интенсивностей линий ниже T_c , что также связывалось со взаимодействием фононов со щелью, т.е. с электрон-фононным взаимодействием [227, 228].

5.3. Численные оценки эффективности электрон-фононного взаимодействия

Сопоставление экспериментальных с результатами теории в случае ППСП является достаточно сложной задачей, даже если исходить из определяющей роли электрон-фононного взаимодействия. В ряде случаев недостаточно использовать данные, полученные в модели БКШ. Как правило, необходим анализ в пределе $\lambda \leq 1$. Тем не менее, существует целый ряд оценок эффективности электрон-фононного взаимодействия (в том числе константы λ) по данным туннельных, оптических, электрических, теплофизических и др. экспериментов, а также по результатам расчетов. Приведем некоторые из оценок.

Константа связи λ может быть получена при интегрировании спектральной плотности электрон-фононного взаимодействия $S(\nu) = \alpha^2(\nu)F(\nu)$, восстановленной из данных туннельных экспериментов. В [229] получено, что $\lambda = 2.04$ для Вi-ППСП в предположении равенства нулю кулоновского псевдопотенциала μ^* . В работе [229] приводится следующая оценка $\lambda \approx 3.5$ ($\mu^* \approx 0.1$). Эти данные подтверждают правомерность применения приближения сильной связи.

Если исходить из определяющей роли электрон-фононного взаимодействия, то по отношению ширины сверхпроводящей щели D и критической температуры T_c можно определить соответствующее значение λ [231]. Так как в ППСП, согласно данным различных экспериментов, выполняется соотношение $2\Delta = (5 \div 8) T_c$ (см. выше, разд. 5.2.3) [209, 210], константу λ можно оценить как 1.5–3.5. В частности, вывод о том, что

$\lambda \simeq 2.5$, сделан в ^[232] на основании результатов туннельных экспериментов. Наибольший интерес вызывает, естественно, сопоставление оценок λ по величине щели Δ и по восстановленной из тех же туннельных экспериментов $S(\nu)$. В результате такого сопоставления в ^[231] были получены следующие значения: $\lambda \simeq 1.5$ для $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ и $\lambda \simeq 2$ для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Термомодуляционные фемтосекундные измерения оптического отклика различных ППС ^[233] привели к следующим результатам: $\lambda = 0.9 \pm 0.2$ (Y-1237); 0.07 ± 0.03 (Y-1236); 0.82 ± 0.4 (Bi-2212); 0.5 ± 0.24 (Bi-2223). Используя сходную методику эксперимента и измеряя уровень Ферми как функцию содержания кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, авторы ^[234] установили, что λ растет от 0.04 ($\delta = 0.8$) до 0.6 ($\delta = 0.1$). При этом в ^[233] отмечалось, что малость этих величин по сравнению с полученными из туннельных экспериментов, возможно, есть следствие недостаточного понимания зонной структуры ППС.

В ^[183] были проанализированы данные по электронной теплоемкости Y-1237 (включая ее скачок при T_c). Было показано, что они могут быть согласованы с расчетами электронной зонной структуры в предположении $\lambda \simeq 2$ (в рассматриваемой модели $\alpha^2(\nu)F(\nu)$). Такое же предположение было сделано в ^[235,236] для описания оптических свойств Y-1237 в ИК-области спектра. Анализируя температурную зависимость комплексной диэлектрической функции, восстановленной из эллипсометрических измерений на образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, авторы ^[237] приводят следующую оценку: $\lambda = 2.5$.

В ^[238] были проведены измерения энтальпии ППС в широком температурном интервале. Из сопоставления результатов этого эксперимента с данными по поведению низкотемпературной теплоемкости в магнитном поле (которые, кстати, не описываются в пределе слабой связи) было получено $\lambda \approx 2.5 \div 7$. В соответствии с данными экспериментов по ЭПР на $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_x\text{Gd}_y\text{CuO}_4$ ^[239], константа электрон-фононного взаимодействия равна 1.65. Измерения термо-ЭДС в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, проведенные в ^[240], дали $\lambda \approx 2.5$.

Был предпринят ряд попыток расчета из первых принципов парциальных вкладов различных фононных мод в электрон-фононное взаимодействие. Согласно ^[241], средняя константа связи для фононов с симметрией Γ_1 , Y_1 , S_1 в Y-1237 составляет $\lambda \leq 1$ с точностью до множителя порядка 2. В работе ^[136] тех же авторов было получено $\lambda \simeq 1.7$, впоследствии эта величина была уточнена для Y_1 и S_1 фононов в сторону уменьшения ^[242]. В ^[243] константа электрон-фононного взаимодействия была оценена как $\lambda > 1$.

При сопоставлении температурной зависимости сопротивления с результатами оптических измерений можно оценить не только λ , но и вклад электронных возбуждений в спаривание (λ_{el}). В ^[182] были проанализированы экспериментальные данные, полученные на монокристаллических образцах (что выделяет эту работу среди прочих), и было показано, что $\lambda \simeq 1.5 \div 2$, а $\lambda_{el} < 0.05$.

Таким образом, широкий спектр свойств как нормального, так и сверхпроводящего состояния ППС, наблюдаемых в совершенно различных экспериментах, может быть описан в предположении $\lambda \approx 2$.

5.4. Критическая температура сверхпроводящего перехода

Перейдем теперь к следующему вопросу: достаточно ли столь сильного электрон-фононного взаимодействия ($\lambda \sim 2$), чтобы получить критическую температуру T_c порядка 100 К.

Принципиальная возможность достижения $T_c \geq 25$ К за счет фононных механизмов спаривания ставилась под сомнение и до открытия высокотемпературной сверхпроводимости, и в последние годы. Критический анализ ряда работ такого рода содержится в [156,157]. Поэтому в данном обзоре мы не будем подробно останавливаться на этом вопросе, так же, как и не будем обсуждать возможный вклад в критическую температуру ППСР различных нефононных механизмов. Ограничимся оценками величины T_c , вытекающими из предположения о том, что в ППСР в спаривании участвуют фононы с характерными частотами $10^2 \div 10^3$ cm^{-1} , и при этом константа электрон-фононного взаимодействия составляет $\lambda = 1.5 \div 3.5$, а кулоновский псевдопотенциал $\mu^* = 0.1 \div 0.2$.

Аналитического выражения для определения величины T_c при таких значениях параметров λ и μ^* не существует, однако возможно как численное решение уравнений Элиашберга [177] для различных моделей $\alpha^2(\nu)F(\nu)$, так и использование приближенных формул.

Что касается приближенных формул для вычисления T_c как функции λ , μ^* и характерных частот фононного спектра, то подробнейший анализ большого числа различных соотношений содержится в [178,244]. Достаточно строгие формулы существуют для $\lambda \leq 1.5$ (предел слабой связи) и для $\lambda \leq 3$ (предел сильной связи). Хотя для большинства формул значение $\lambda \simeq 2$ (промежуточная связь) находится за пределами их применимости, тем не менее они дают значения T_c , несущественно отличающиеся друг от друга: для характерных фононных частот перовскито-подобных материалов ($10^2 - 10^3$ cm^{-1}) и $\lambda \simeq 2$ достижимы значения T_c порядка 100 К.

Численное решение уравнений Элиашберга также проводилось неоднократно (см., например [178,200,220,245]). Обратим внимание на расчеты, выполненные для работы [200], в которой была проанализирована обсуждавшаяся выше (см. разд. 5.2.1) корреляция между критической температурой и частотами КР-активных колебаний. При использовании характеристических частот (отмеченных стрелками на рис. 15) в качестве исходных параметров для модельных функций Элиашберга (три различные модели $\alpha^2(\nu)F(\nu)$ приведены на вставке рис. 21), было получено хорошее совпадение между расчетными и экспериментальными значениями T_c для La-, Y-, Bi-, Tl-семейств ППСР при $\lambda \simeq 1.5 \div 2$ и $\mu^* \simeq 0.1 \div 0.2$. Этот диапазон параметров выделен на рис. 21 пунктиром.

Итак, во-первых, экспериментально наблюдаемое увеличение частот КР-активных колебаний при переходе от одного класса ППСР к другому позволяет описать соответствующий рост $T_{c,\text{max}}$ при разумных значениях λ и μ^* . Во-вторых, можно сделать вывод о том, что величины $\lambda \simeq 2$ вполне достаточно, чтобы получить, исходя из характерного для ППСР колебательного спектра, значение T_c порядка 100 К в рамках фононного механизма сверхпроводимости.

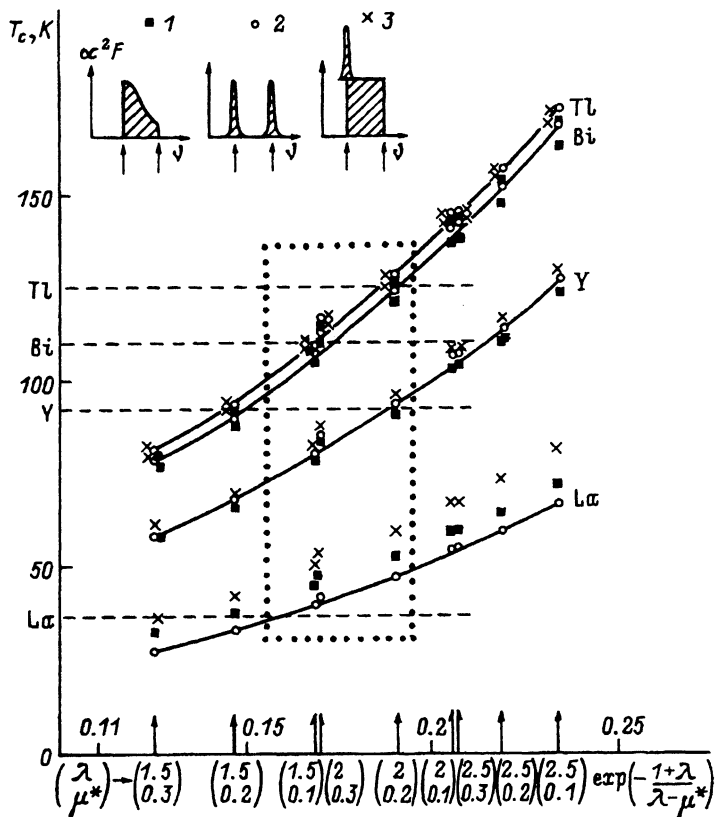


Рис. 21. Рассчитанные зависимости T_c от параметров λ и μ^* для La-, Y-, Bi-, Tl-классов ППСП с использованием трех различных моделей $S(\nu) = \alpha^2(\nu)F(\nu)$, приведенных на вставке. Горизонтальные штриховые линии соответствуют $T_{c,max}$ для этих классов. Пунктиром выделена область совпадения между расчетными и экспериментальными значениями T_c .

Рассмотрим далее вопросы, связанные с изменением величины T_c при изотопическом замещении в ППСП.

Существование ненулевого изотопического эффекта ^[246,247] является очевидным аргументом в пользу участия фононов в формировании механизма высокотемпературной сверхпроводимости. В то же время и отличие от $1/2$ показателя изотопического эффекта γ :

$$\gamma = \frac{d \ln T_c}{d \ln M} = \frac{1}{2} \frac{d \ln T_c}{d \ln \nu}, \quad (11a)$$

где ν — некая характеристическая частота фононного спектра, и закономерное уменьшение γ с ростом T_c свидетельствует о том, что ситуация в ППСП и низкотемпературных сверхпроводниках различна.

В настоящее время существует несколько подходов к вычислению показателя изотопического эффекта. В частности, в ряде работ анализируется вклад нефоновных бозе-возбуждений (экситонов, плазмонов) в спаривание ^[150,151], например, посредством введения модифицированной константы спаривания $\lambda = \lambda_{eph} + \lambda_{ee}$. Однако оказывается воз-

возможным описать изотопический эффект в рамках чисто фононного механизма, например, посредством учета специфических особенностей, таких, как ангармонизм оптических колебаний в ППСП [248,249].

Дополнительно отметим одно существенное обстоятельство. Выражение (11а) можно преобразовать следующим образом:

$$\gamma = 0.5 - \frac{1}{2} \cdot \frac{d \ln(T_c/\nu)}{d \mu^*} \cdot \frac{d \mu^*}{d \ln \nu}, \quad (11b)$$

причем для ППСП имеем $d \ln(T_c/\nu)/d \mu^* \sim 1$, и определяющей становится частотная зависимость кулоновского псевдопотенциала μ^* . Как правило, используется зависимость $\mu^*(\nu)$, полученная в [250,251]:

$$\mu^*(\nu) = \frac{\mu}{1 + \mu \ln(E_F/\nu)}. \quad (12)$$

В этом случае $d \mu^*/d \ln \nu = (\mu^*)^2 \simeq 10^{-2}$, что приводит к значению $\gamma \simeq 0.5$, и наводит на мысль о невозможности описания изотопического эффекта в ППСП в предположении определяющей роли фононов в формировании высокотемпературной сверхпроводимости.

Однако, как отмечалось в [252], при выводе формулы (12) не учитывались эффекты запаздывания, анизотропия сверхпроводников и затухание квазичастичных возбуждений (т.е. весьма характерная черта ППСП). Кроме того, в [250] предполагалось, что $E_F \gg \nu \gg 2\Delta$. Такое соотношение, как правило, справедливо в случае низкотемпературных сверхпроводников, однако в ППСП характеристические фононные частоты — одного порядка с величиной щели и формальное воспроизведение вычислений [250] дает заведомо неверный результат $\mu^* \rightarrow \lambda$. И, наконец, заметим, что такие особенности ППСП, как слоистый характер, сильный плазменный пик в спектре $\text{Im}(-1/\epsilon)$ [193,194], могут приводить к видоизменению частотной зависимости μ^* (см., например [156,157,253]), так что величина $d \mu^*/d \ln \nu$ может быть не мала.

Таким образом, отличие γ от 0 является аргументом в пользу существования фононного вклада в механизм высокотемпературной сверхпроводимости, в то время как отличие γ от 1/2 еще не свидетельствует о необходимости привлечения нефононных механизмов.

5.5. Двумерность и сверхпроводимость

В заключительном разделе мы приведем описание возможной феноменологической модели механизма сверхпроводимости в ППСП. При этом нам представляется крайне важным учет слоистости ППСП и связанного с этим квазидвумерного характера фононной и электронной*) подсистем.

Число теоретических моделей, базирующихся на рассмотрении высокотемпературного сверхпроводника, как существенно двумерного

*) Из результатов туннельных экспериментов [254,255] следует, что ниже T_c ППСП представляет собой набор сверхпроводящих слоев CuO_2 с джоуфсоновскими связями, т.е. квазидвумерность электронной подсистемы, по-видимому, сохраняется при переходе из нормального состояния в сверхпроводящее.

материала, сравнимо с количеством «трехмерных» теорий. Число БКШ-подобных моделей, учитывающих квазидвумерность электронной подсистемы, существенно меньше. В то же время представление о ППСР как о соединениях с квазидвумерными свойствами может существенно помочь описанию высокотемпературной сверхпроводимости.

Исследования, развивающие это направление, уже получили высокую оценку. Так, на 3-й Международной конференции по высокотемпературной сверхпроводимости специальной премией (см. стр. XIV–XVII в [2]) были отмечены следующие работы, в которых внимание акцентировалось на слоистом строении ППСР. Х.Маэда открыл новый класс ППСР на основе висмута и показал, что наличие слоев CuO_2 есть существенное условие для возникновения сверхпроводимости. Й.Токура сформулировал концепцию «блокирующих слоев», в соответствии с которой наличие непроводящих («блокирующих») ионных слоев между проводящими слоями CuO_2 ведет к слабой связи между последними и, соответственно, к квазидвумерному поведению электронной подсистемы.

Заметим в этой связи, что, поскольку толщина «диэлектрической блокирующей» прослойки не превышает $10\div 20 \text{ \AA}$, к ППСР применима «сэндвич-концепция» [256], широко обсуждавшаяся ранее в связи с обнаружением слоистых низкотемпературных сверхпроводников [156]. В соответствии с [256] возбуждения, формируемые изолирующей прослойкой, могут играть роль спаривающих бозонов.

Учет слоистости ППСР, т.е. квазидвумерного характера электронной подсистемы, позволяет описать как особенности нормального состояния (например, необычное температурное поведение эффекта Холла в модели квазидвумерной ферми-жидкости в [257]), так и свойства сверхпроводящего состояния ППСР. Среди успехов моделей, непосредственно учитывающих слоистое строение ППСР, выделим описание температурных зависимостей электронной теплоемкости и теплового расширения, особенно вблизи T_c [258], зависимости критической температуры от давления и количества парамагнитных примесей [258], от концентрации носителей [186] и числа проводящих слоев в этих материалах [185, 187, 188].

На основании всего изложенного в обзоре можно сделать вывод о том, что существенной особенностью ППСР является возможность практически независимой «оптимизации» структуры как по фоновым, так и по электронным характеристикам, что определяется слоистым строением этих соединений, различной ролью отдельных слоев и квазидвумерным характером как электронной, так и фоновой подсистем.

а) Оптимизация электронной подсистемы.

Основные особенности электронной подсистемы ППСР определяются слоями CuO_2 . У висмутовых и таллиевых соединений с изменением числа этих слоев (в расчете на примитивную ячейку) величина T_c меняется дискретно.

Кроме того, изменение T_c в ППСР происходит при неизовалентных заменах либо неизоморфных изменениях состава. Например, у лантановых соединений — при частичном неизовалентном замещении $\text{La} \rightarrow \text{Ba}$, Sr или Ca ; у всех ППСР — с изменением концентраций кислорода. При перечисленных структурных изменениях величина T_c меня-

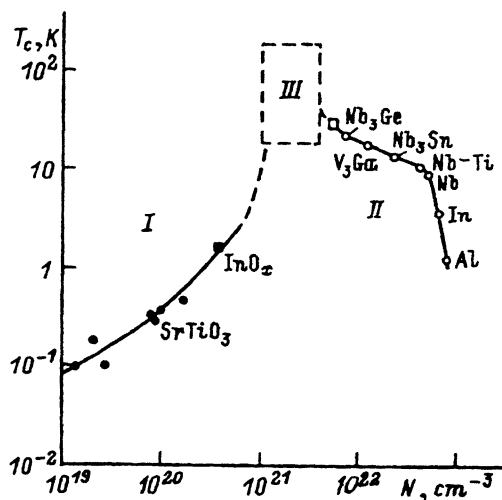


Рис. 22. Зависимость T_c от концентрации носителей N для различных сверхпроводников. I — полупроводники, II — металлы, III — перовскито-подобные соединения [259].

ется непрерывно, причем эффект связывается с изменением концентрации носителей (отметим, что оптимальная концентрация в ППСП — $n \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ — соответствует области, оптимальной для всех сверхпроводников вообще [259] — рис. 22).

б) Оптимизация фоновой подсистемы. Наборы слоев, разделяющие слои CuO_2 , являются варьируемыми структурными фрагментами в различных ППСП и определяют, в частности, изменение фоновой подсистемы при переходе от одного класса ППСП к другому. Для ряда лантановые \rightarrow иттриевые \rightarrow висмутовые \rightarrow таллиевые ППСП, благодаря последовательной замене следующих слоев $\text{LaO}_{\text{La}} \rightarrow \text{BaO}_{\text{Ba}} \rightarrow (\text{SrO}_{\text{Sr}}, \text{BiO}_{\text{Bi}}) \rightarrow (\text{BaO}_{\text{Ba}}, \text{TlO}_{\text{Tl}})$, имеет место увеличение характеристических частот КР-активных колебаний, сопровождающееся ростом $T_{c,\text{max}}$ (рис. 15). В рамках фоновонного механизма высокотемпературной сверхпроводимости максимально достижимая для каждого класса ППСП температура $T_{c,\text{max}}$ задается фоновонной подсистемой.

Выводы

1. Фоновонная подсистема ППСП имеет квазидвумерный характер. В центре зоны Бриллюэна колебания могут быть разделены на акустические Γ_{ac} , межслоевые оптические Γ_{interl} и внутрислоевые оптические Γ_{intral} :

$$\Gamma = 3\Gamma_{\text{ac}} + 3(N_L - 1)\Gamma_{\text{interl}} + 3(N_A - N_L)\Gamma_{\text{intral}}.$$

Межслоевые колебания соответствуют смещениям слоев как целого друг относительно друга и, как правило, обладают существенной дисперсией по всем направлениям зоны Бриллюэна. Внутрислоевые колебания определяются смещениями атомов, принадлежащих одному и тому же слою, и характеризуются слабой дисперсией вдоль направления $\Gamma-Z$.

2. Электронная подсистема ППСП также имеет квазидвумерный характер. Это проявляется как в транспортных и других макросвойствах, так и в характере дисперсионных зависимостей энергетических зон.

3. Достаточно сильное электрон-фононное взаимодействие обуславливает специфическое поведение частот, полуширин и интенсивностей ряда линий в спектрах КР. Большинство таких эффектов наблюдаются при $T < T_c$ в спектральной области $\nu \simeq \nu_c \simeq 2\Delta$.

4. Целый ряд экспериментальных данных свидетельствует о наличии фононного вклада в механизм высокотемпературной сверхпроводимости. При этом для константы электрон-фононного взаимодействия можно получить следующую оценку: $\lambda \simeq 1 \div 3$. В рамках модели ферми-жидкости с учетом сильного электрон-фононного взаимодействия удается описать целый ряд особенностей как нормального, так и сверхпроводящего состояния ППСР.

5. Достижение максимальной критической температуры связано с «оптимизацией» как электронной, так и фононной подсистем ППСР. Поиск новых сверхпроводников, обладающих высокой критической температурой, целесообразно вести среди соединений с протяженным фононным спектром, допускающих варьирование концентрации свободных носителей в широких пределах.

Авторы благодарны В.С.Вихнину, А.П.Жернову, А.А.Каплянскому, Е.Г.Максимову и Р.А.Сурису, взявшим на себя труд по прочтению рукописи и сделавшим целый ряд ценных замечаний, а также М.Б.Смирнову за обсуждение результатов динамических расчетов.

Работа выполнена в рамках проекта «ЭЛФОН» (N 91084) Государственной программы «Высокотемпературная сверхпроводимость», а также проекта (N 5007) программы «Университеты России».

Список литературы

- [1] Bednorz J.G., Müller K.A. // Z. Phys. 1986. V. 64. № 2. P. 189–193.
- [2] Proc. Int. Conf. M²SC III. Kanazava (Japan), 1991. / Physica C. 1991. V. 185–189.
- [3] Proc. 13th General Conf. Condensed Matter Division Europ. Phys. Soc. Regensburg (FRG), 1993.
- [4] Yvon K., Francois M. // Z. Phys. B. 1989. V. 76. P. 413–444.
- [5] Смолин Ю.И., Шепелев Ю.Ф., Левин А.А. // Журнал неорг. хим. 1989. Т. 34. № 10. С. 2451–2468.
- [6] Франк-Каменецкая О.В., Каминская Т.Н., Нардов А.В., Иванова Т.И. // Высокотемпературная сверхпроводимость. Фундаментальные и прикладные исследования. / Под ред. Киселева А.А. Л.: Машиностроение, 1990. Т. 1. С. 190–265.
- [7] Буш А.А., Гладышев И.В., Голуб А.А., Маштаков О.Ю., Мировицкий В.Ю., Лимонов М.Ф., Марков Ю.Ф., Панфилов А.Г. // СФХТ. 1989. Т. 2. № 9. С. 104–113.
- [8] Ипатова И.П., Китаев Ю.Э., Малышкин В.Г., Эварестов Р.А. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 5. С. 1565–1568.
- [9] Буш А.А., Гончарук И.Н., Китаев Ю.Э., Лимонов М.Ф., Марков Ю.Ф., Эварестов Р.А. // ЖЭТФ. 1992. Т. 102. № 5. С. 1587–1605.
- [10] Evarestov R.A., Kitaev Yu.E., Limonov M.F., Panfilov A.G. // Phys. Stat. Sol. (b). 1993. V. 179. № 2. P. 249–297.
- [11] Kitaev Yu.E., Limonov M.F., Panfilov A.G., Evarestov R.A., Mirgorodsky A.P. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. (in press).
- [12] Jorgensen J.D., Dabrowski B., Pei S., Hinks D.G., Soderholm L., Morosin B., Schirber J.E., Venturini E.L., Ginley D.S. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. № 16. P. 11337–11345.
- [13] Yamada K., Kudo E., Endoh Y., Tsuda K., Tanaka M., Kokusho K., Asano H., Izumi F., Oda M., Hidaka Y., Suzuki M., Murakami T. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. № 7. P. 1132–1137.
- [14] Cava R.J., Santoro A., Johnson D.W. Jr., Rhodes W.W. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. № 13. P. 6716–6720.

- [15] Симонов В.И., Мурадян Л.А., Тамазян Р.А., Мельников О.К., Быков А.Б., Вайнштейн Б.К. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. № 5. С. 290-292.
- [16] Beno M.A., Soderholm L., Capone D.W., Hinks D.G., Jorgensen J.D., Grace J.D., Schuller I.K., Sesre C.U., Zhang K. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. № 1. P. 57-59.
- [17] Capponi J.J., Chaillot C., Hewat A.W., Lejay P., Marezio M., Nguen N., Raveau B., Soubeyrou J.L., Tholence J.L., Tournier R. // Europhys. Lett. 1987. V. 3. № 12. P. 1301-1307.
- [18] Bordet P., Chaillout C., Capponi J.J., Chenavas J., Marezio M. // Nature. 1987. V. 327. P. 687.
- [19] Roth G., Heger G., Schweiss P., Renker B., Assmus W., Kowalewski J., Pannetier J. // Physica C. 1988. V. 152. № 4. P. 329-334.
- [20] Hervieu M., Maignan A., Martin C., Michel C., Provost J., Raveau B. // J. Solid State Chem. 1988. V. 75. № 1. P. 212-215.
- [21] Morosin B., Ginley D.S., Hlava P.F., Carr M.J., Baughman R.J., Schirber J.E., Venturini E.L., Kwak J.F. // Physica C. 1988. V. 152. № 5. P. 413-423.
- [22] Morosin B., Ginley D.S., Schirber J.E., Venturini E.L. // Physica C. 1988. V. 156. № 4. P. 587-591.
- [23] Subramanian M.A., Parise J.B., Calabrese J.C., Gopalakrishnan J., Sleight A.W. // J. Sol. State Chem. 1988. V. 77. № 1. P. 192-195.
- [24] Hewat A.W., Bordet P., Capponi J.J., Chaillout C., Chenavas J., Godinho M., Hewat E.A., Hodeau J.I., Marezio M. // Physica C. 1988. V. 156. № 3. P. 369-374.
- [25] Torardi C.C., Subramanian M.A., Calabrese J.C., Gopalakrishnan J., McCarron E.M., Morrissey K.J., Askew T.R., Flippen R.B., Chowdhry U., Sleight A.W. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. № 1. P. 225-231.
- [26] Hewat A.W., Hewat E.A., Brynstad J., Mook H.A., Specht E.D. // Physica C. V. 152. № 5. P. 438-444.
- [27] Torardi C.C., Subramanian M.A., Calabrese J.C., Gopalakrishnan J., McCarron E.M., Morrissey K.J., Askew T.R., Flippen R.B., Chowdhry U., Sleight A.W. // Science. 1988. V. 240. P. 631-634.
- [28] Conflant P., Boivin J.-C., Thomas D. // J. Sol. State Chem. 1976. V. 18. № 2. P. 133-140.; 1980. V. 35. № 2. P. 192-199.
- [29] Blower S.K., Greaves C. // Mat. Res. Bull. 1988. V. 23. № 5. P. 765-772.
- [30] Torrance J.B., Tokura Y., Placa S.L., Huang T.C., Savoy R.J., Nazzari A.I. // Solid State Commun. 1988. V. 66. № 7. P. 703-706.
- [31] Bordet P., Capponi J.J., Chaillout C., Chenavas J., Hewat E.A., Hewat J.L., Hodeau J.I., Marezio M., Tholence J.L., Tranqui D. // Physica C. 1988. V. 156. № 1. P. 189-192.
- [32] Буш А.А., Романов Б.Н., Исаков И.В., Сарин В.А., Иванов С.А., Журов В.В. // СФХТ. 1992. Т. 5. № 2. С. 364-371.
- [33] Shepelev Yu.F., Levin A.A., Smolin Yu.I., Bush A.A., Romanov B.N. // Physica C. 1993. V. 215. № 3-4. P. 371-374.
- [34] Wood E.A. Bell System Monograph № 4680, 1964.
- [35] Zallen R., Slade M.L., Ward A.T. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. № 12. P. 4257-4273.
- [36] Zallen R. // Proc. 12th Int. Conf. Phys. Semicond. Stuttgart: Teubner, 1974. P. 621-625.
- [37] Китаев Ю.Э., Эварестов Р.А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 6. С. 76-79.
- [38] Верязов В.А., Китаев Ю.Э., Смирнов В.П., Эварестов Р.А. // Высокотемпературная сверхпроводимость. Фундаментальные и прикладные исследования. / Под ред. Киселева А.А. Л.: Машиностроение, 1990. Т. 1. С. 446-512.
- [39] Bush A.A., Kitaev Yu.E., Limonov M.F., Markov Yu.F., Novikov A.A., Evarestov R.A. // Physica C. 1992. V. 190. № 4. P. 477-482.
- [40] Буш А.А., Китаев Ю.Э., Куликов М.А., Лимонов М.Ф., Марков Ю.Ф., Новиков А.А., Сиротинкин В.П., Титов Ю.В., Эварестов Р.А. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 1. С. 148-154.
- [41] Буш А.А., Гончарук И.Н., Китаев Ю.Э., Лимонов М.Ф., Марков Ю.Ф., Эварестов Р.А. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 7. С. 2178-2184.
- [42] Bhagavantam S., Venkatarayudu T. Theory of groups and its application to physical problems, Waltair (India): Andhra Univ., 1962.
- [43] Fately W.G., Dollish F.R., McDevitt N.T., Bentley F.F. Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method, Wiley-Interscience, New York 1972.
- [44] Rousseau D.L., Bauman R.P., Porto S.P.S. // J. Raman Spectrosc. 1981. V. 10. P. 253-290.

- [45] Berenson R., Kotzev J.N., Litvin D.B. // *Phys. Rev. B*. 1982. V. 25. № 12. P. 7523-7543.
- [46] Litvin D.B., Kotzev J.N., Birman J.L. // *Phys. Rev. B*. 1982. V. 26. № 11. P. 6947-6970.
- [47] Jansen L., Boon M. *Theory of finite groups, application in physics*. Amsterdam: North-Holland, 1967.
- [48] Evarestov R.A., Leko A.V., Smirnov V.P. // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1985. V. 128. № 1. P. 275-285.
- [49] Norrby L.J. // *J. Crystallogr. Spectr. Res.* 1990. V. 20. P. 595.
- [50] Ковалев О.В. // *ФТТ*. 1975. Т. 17. № 6. С. 1700-1706.
- [51] Zak J. // *Phys. Rev. B*. 1981. V. 23. № 6. P. 2824-2835.
- [52] Эварестов Р.А., Смирнов В.П. *Методы теории групп в квантовой химии твердого тела*. Л.: Изд. ЛГУ, 1987. 375 с.
- [53] Evarestov R.A., Smirnov V.P. *Site symmetry in crystals: Theory and applications*. Springer Ser. Solid State Science. V. 108 / Ed. Cardona M. Heidelberg: Springer, 1993.
- [54] Bairamov B.H., Evarestov R.A., Kitaev Yu.E., Jahne E., Delaney M., Gant T.A., Klein M.V., Levi D., Klem J., Morkoc H. // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. № 26. P. 10772-10776.
- [55] Ковалев О.В. *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*. М.: Наука, 1986. 368 с.
- [56] Miller S.C., Love W.F. *Tables of irreducible representations of space groups and corepresentations of magnetic space groups* Boulder(CO): Pruett Press, 1967. 1095 p.
- [57] Bradley C.J., Cracknell A.P. *The mathematical theory of symmetry in solids*. London: Oxford Univ. Press, 1972. 745 p.
- [58] *International tables for X-ray crystallography*. V. A. Space group symmetry / Ed. Hahn T. Dordrecht: Reidel, 1983. 854 p.
- [59] Thomsen C., Cardona M. // *Physical properties of high-temperature superconductors* / Ed. Ginsberg D.M. Singapore: World Scientific, 1989. P. 409.
- [60] Burns G., Dacol F.H., Shafer M.W. // *Solid State Commun.* 1987. V. 62. № 10. P. 687-689.
- [61] Liu R., Thomsen C., Kress W., Cardona M., Gegenheimer B., de Wette F.W., Prade J., Kulkarni A.D., Schröder U. // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 37. № 13. P. 7971-7974.
- [62] Farrow Z.A., Greene L.H., Tarascon J.M., Morris P.A., Bonner W.A., Hull G.W. // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 38. № 1. P. 752-753.
- [63] McCarty K.F., Ginley D.S., Boehme D.R., Baughman R.J., Venturini E.L., Morosin B. // *Physica C*. 1988. V. 156. № 1. P. 119-125.
- [64] Гаспаров Л.В., Кулаковский В.Д., Мисочко О.В., Тимофеев В.Б., Колесников Н.Н., Кулаков М.П. // *Письма в ЖЭТФ*. 1989. Т. 49. № 1. С. 58-61.
- [65] Гаспаров Л.В., Кулаковский В.Д., Мисочко О.В., Тимофеев В.Б., Колесников Н.Н., Кулаков М.П. // *ЖЭТФ*. 1989. Т. 96. № 6. С. 2115-2125.
- [66] Litvinchuk A.P., Thomsen C., Cardona M. // *Infrared-active vibrations of high-temperature superconductors: experiment and theory* / Ed. Ginsberg D.M. Singapore: World Scientific, 1994.
- [67] Ferraro J.R., Maroni V.A. // *Appl. Spectrosc.* 1990. V. 44. P. 351.
- [68] Thomsen C. // *Light Scattering in Solids VI* / Ed. Cardona M. and Guntherodt G. Vol. in Applied Physics 68. Berlin: Springer, 1991. P. 285.
- [69] Feile R. // *Physica C*. 1989. V. 159. № 1. P. 1-32.
- [70] Batlogg B., Cava R.J., Jayaraman A., van Dover R.B., Kourouklis G.A., Sunshine S., Murphy D.W., Rupp L.W., Chen H.S., White A., Short K.T., Muijsce A.M., Rietman E.A. // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. № 22. P. 2333-2335.
- [71] Hemley R.J., Mao H.K. // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. P. 2340.
- [72] Rosen H., Engler E.M., Strand T.C., Lee V.Y., Bethune D. // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 36. P. 726-729.
- [73] Macfarlane R.M., Rosen H., Seki H. // *Solid State Commun.* 1987. V. 63. № 9. P. 831-834.
- [74] Liu R., Merlin R., Cardona M., Mattausch H., Bauhofer W., Simon A., Garcia-Alvarado F., Moran E., Vallet M., Gonzalez-Calbet J.M., Alario M.A. // *Solid State Commun.* 1987. V. 63. № 9. P. 839-844.
- [75] Stavola M., Krol D.M., Weber W., Sunshine S.A., Jayaraman A., Kourouklis G.A., Cava R.J., Rietman E.A. // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 36. № 1. P. 850-853.

- [76] Баженов А.В., Горбунов А.В., Классен Н.В., Кондаков С.Ф., Кукушкин И.В., Кулаковский В.Д., Мисочко О.В., Тимофеев В.Б., Чернышева Л.И., Шепель В.Н. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. Приложение. С. 35-37.
- [77] Кулаковский В.Д., Мисочко О.В., Тимофеев В.Б., Емельченко Г.А., Татарченко В.А. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. С. 460-463.
- [78] Thomsen C., Mattausch H., Bauer M., Bauhofer W., Liu R., Genzel L., Cardona M. // Solid State Commun. 1988. V. 67. P. 1069.
- [79] Баженов А.В., Гаспаров Л.В., Кулаковский В.Д., Мисочко О.В., Осипьян Ю.А., Тимофеев В.Б. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 3. С. 162-165.
- [80] Thomsen C., Cardona M., Kress W., Liu R., Genzel L., Bauer M., Schönherr E., Schröder U. // Solid State Commun. 1988. V. 65. № 10. P. 1139-1144.
- [81] Александров И.В., Быков А.Б., Гончаров А.Ф., Денисов В.Н., Маврин И.Н., Мельников О.К., Подобедов В.Б. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 4. С. 184-187.
- [82] Hadjiev V.G., Iliev M.N. // Solid State Commun. 1988. V. 66. P. 451.
- [83] Kourouklis G.A., Jayaraman A., Batlogg B., Cava R.J., Stavola M., Krol D.M., Rietman E.A., Schneemeyer L.F. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. № 16. P. 8320-8324.
- [84] Rebane L.A., Finberg T.A., Fefer E.M., Blumberg G.E., Joon E.R. // Solid State Commun. 1988. V. 66. P. 657.
- [85] Буш А.А., Дубенко И.С., Лимонов М.Ф., Марков Ю.Ф., Панфилов А.Г., Разбирин Б.С., Соколова О.В. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 50. № 5. С. 250-253.
- [86] Мирлин Д.Н., Решина И.И. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 6. С. 315-317.
- [87] Кулаковский В.Д., Мисочко О.В., Тимофеев В.Б., Еремец М.И., Ицкевич В.Д., Струшкин В.В. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 10. С. 536-539.
- [88] Гончаров А.Ф., Денисов В.Н., Зибов И.П., Маврин Б.Н., Подобедов В.Б., Шапиро А.Я., Стишов С.М. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. № 8. С. 453-456.
- [89] Limonov M.F., Markov Yu.F., Panfilov A.G., Razbirin B.S., Bush A.A., Dubenko I.S. // Solid State Commun. 1990. V. 75. P. 511-514.
- [90] Mascarenhas A., Katayama-Yoshida H., Pankove J., Deb S.K. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 7. P. 4699-4670.
- [91] Cardona M., Liu R., Thomsen C., Bauer M., Genzel L., Konig W., Wittlin A. // Solid State Commun. 1988. V. 65. № 1. P. 71-75.
- [92] Кулаковский В.Д., Мисочко О.В., Тимофеев В.Б. // ФТТ. Т. 31. № 9. С. 220-230.
- [93] McCarty K.F., Liu J.Z., Shelton R.N., Radousky H.B. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 8792-8797.
- [94] Гончарук И.Н., Лимонов М.Ф., Марков Ю.Ф., Новиков А.А., Сырников П.П., Тураев А.Ш. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 4. С. 1282-1285.
- [95] Гончарук И.Н., Лимонов М.Ф., Марков Ю.Ф., Новиков А.А., Сырников П.П., Буш А.А. // СФХТ. 1991. Т. 4. № 9. 1741-1747.
- [96] Limonov M.F., Markov Yu.F., Panfilov A.G., Razbirin B.S., Syrnikov P.P., Bush A.A. // Physica C. 1992. V. 191. № 1-2. P. 255-259.
- [97] Cardona M., Thomsen C., Liu R., von Schnering H.G., Hartweg M., Yan Y.F., Zhao Z.X. // Solid State Commun. 1988. V. 66. № 12. P. 1225-1230.
- [98] Stavola M., Krol D.M., Schneemeyer L.F., Sunshine S.A., Fleming R.M., Waszczak J.V., Kosinski S.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. № 7. P. 5110-5113.
- [99] Косонов О.В., Белоусов М.В., Васильев В.А., Давыдов В.Ю., Де К.В., Копылов А.А., Петриков В.Д., Третьяков В.В. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. № 9. С. 488-490.
- [100] Iliev M.N., Hadjiev V.G. // Physica C. 1989. V. 157. P. 495-501.
- [101] Александров И.В., Быков А.Б., Гончаров А.Ф., Денисов В.Н., Маврин Б.Н., Мельников О.К., Подобедов В.Б., Ромацова Н.И. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 3. С. 150-151.
- [102] Voekholt M., Erle A., Splittgerber-Hunnekes P.C., Güntherodt G. // Solid State Commun. 1990. V. 74. P. 1107.
- [103] Liu R., Klein M.V., Han P.D., Payne D.A. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. № 13. P. 7392-7396.
- [104] Burnes G., Strobel P., Chandrashekhara G.V., Dacol F.H., Holtzberg F., Shafer M.W. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 4. P. 2245-2250.
- [105] Farrow L.A., Ramesh R., Tarascon J.-M. // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. № 1. P. 418-423.

- [106] Popovic Z.V., Thomsen C., Cardona M., Liu R., Stanisic G., Kremer R., Konig W. // *Solid State Commun.* 1988. V. 65. P. 965.
- [107] Kirillov D., Bozovic I., Geballe T.H., Kapitulnik A., Mitzi D.B. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 38. № 16. P. 11955-11957.
- [108] Дурчок С., Лимонов М.Ф., Марков Ю.Ф., Неврива М., Поллерт Э., Триска А. // *ФТТ.* 1989. Т. 31. № 7. С. 282-285.
- [109] Timofeev V.B., Maksimov A.A., Misochnko O.V., Tartakovskii I.I. // *Physica C.* 1989. V. 162-164. P. 1409.
- [110] McCarty K.F., Morosin B., Ginley D.S., Boehme D.R. // *Physica C.* 1989. V. 157. P. 135-143.
- [111] McCarty K.F., Ginley D.S., Boehme D.R., Baughman R.J., Morosin B. // *Solid State Commun.* 1988. V. 68. № 1. P. 77-80.
- [112] Krantz M., Rosen H.J., Macfarlane R.M., Lee V.Y. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 38. P. 11962-11965.
- [113] Califano S. *Vibrational States.* London: Wiley, 1976. 335 p.
- [114] Борн М., Кунь Х. *Динамическая теория кристаллических решеток.* М.: Изд. ИЛ, 1958. 488 с.
- [115] Hardy J.R. // *Phil. Mag.* 1962. V. 7. № 74. P. 315-336.
- [116] Dick B.G., Overhauser A.W. // *Phys. Rev.* 1958. V. 112. № 1. P. 90-103.
- [117] Evarestov R.A., Veryazov V.A. // *Phys. Stat. Sol. (b).* 1990. V. 157. P. 281-291; V. 158. P. 201.
- [118] Weber W. // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. P. 1371.
- [119] Pintschovius L., Bassat J.-M., Odier P., Gervais F., Hennion B., Reichardt W. // *Europhys. Lett.* 1988. V. 5. P. 247.
- [120] Cohen R.E., Pickett W.E., Boyer L.L., Krakauer H. // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 60. P. 817.
- [121] Böni P., Axe J.D., Shirane G., Birgeneau R.J., Gabbe D.R., Jenssen H.P., Kastner M.A., Peters C.J., Picone P.J., Thurston T.R. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 38. № 1. P. 185-194.
- [122] Mostoller M., Zhang J., Rao A.M., Eklund P.C. // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 41. № 10. P. 6488-6499.
- [123] Cohen R.E., Pickett W.E., Krakauer H. // *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 62. № 7. P. 831-834.
- [124] Bates F.E., Eldridge J.E. // *Solid State Commun.* 1989. V. 72. № 2. P. 187-190.
- [125] Bates F.E., Eldridge J.E. // *Solid State Commun.* 1987. V. 64. № 12. P. 1435-1439.
- [126] Kress W., Schröder U., Prade J., Kulkarni A.D., de Wette F.W. // *Physica C.* 1988. V. 153-155. Pt. 1. P. 221-222.
- [127] Gupta H.C. // *Physica C.* 1988. V. 152. P. 456-460.
- [128] Chaplot S.L. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. № 13. P. 7435-7442.
- [129] McMullan W.G., Gygax S., Irwin J.C. // *Solid State Commun.* 1988. V. 66. № 2. P. 165-169.
- [130] Kress W., Schröder U., Prade J., Kulkarni A.D., de Wette F.W. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 38. № 4. P. 2906-2909.
- [131] Шапиро И.В., Шабанов В.Ф., Втюрин А.Н. *Препринт № 576 Института физики им. Л.В.Киренского.* Красноярск, 1989. 21 с.
- [132] Bates F.E. // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 39. № 1. P. 322-327.
- [133] Белоусов М.В., Игнатьев И.В., Орехова Н.В., Давыдов В.Ю. // *ФТТ.* 1992. Т. 34. № 9. С. 2804-2813.
- [134] Cohen R.E., Pickett W.E., Krakauer H. // *Phys. Rev. Lett.* 1990. V. 64. № 7. P. 2575.
- [135] Лимонов М.Ф., Миргородский А.П. // *В печати.*
- [136] Mazin I.I., Andersen O.K., Liechtenstein A.I., Jepsen O., Antropov V.P., Rashkeev S.N., Anisimov V.I., Zaanen J., Rodriguez C.O., Methfessel M. // *Proc. Conf. Lattice Effects High-T_c Superconductors (Santa Fe, USA)* / Ed. Bar-Yam Y., Egami T., Mustre-de Leon J., Bishop A.R. Singapore: World Scientific, 1992. P. 235-251.
- [137] Humlicek J., Litvinchuk A.P., Kress W., Lederle B., Thomsen C., Cardona M., Habermeyer H.-U., Trofimov I.E., Konig W. // *Physica C.* 1993. V. 206. P. 354.
- [138] Баженов А.В. // *ЖЭТФ.* 1992. Т. 102. № 3. С. 1040-1055.
- [139] Баженов А.В., Тимофеев В.Б. // *СФХТ.* 1990. Т. 3. № 6(2). С. 1174-1188.
- [140] Echequ P., Gervais F., Dembinsky K., Gervais M., Odier P. // *Solid State Commun.* 1989. V. 69. № 4. P. 359-362.
- [141] Рашба Э.И., Шерман Е.Я. // *СФХТ.* 1989. Т. 2. № 3. С. 60-67.
- [142] Prade J., Kulkarni A.D., de Wette F.W., Schröder U., Kress W. // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 39. № 4. P. 2771-2774.

- [143] Kulkarni A.D., Prade J., de Wette F.W., Kress W., Schröder U. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. № 4. P. 2642-2645.
- [144] Kulkarni A.D., de Wette F.W., Prade J., Schröder U., Kress W. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. № 10. P. 6409-6417.
- [145] Rampf E., Schröder U., de Wette F.W., Kulkarni A.D., Kress W. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 10143.
- [146] Каган Ю.М., Маслов В.А. // ЖЭТФ. 1962. Т. 41. № 10. С. 1296-1303.
- [147] Reichardt W., Pyka N., Pintschovius L., Hennion B., Collin G. // Physica C. 1989. V. 162-164. P. 464-465.
- [148] Rietschel H., Pintschovius L., Reichardt W. // Physica C. 1989. V. 162-164. P. 1705-1708.
- [149] Pintschovius L., Pyka N., Reichardt W., Rumiantsev A.Yu., Mitrofanov N.L., Ivanov A.S., Gollin G., Bourges P. // Physica C. 1989. V. 185-189. P. 156.
- [150] Cui Sh.-M., Tsai Ch.-H. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. P. 12500-12510.
- [151] Пашицкий Э.А. // СФХТ. Т. 3. № 12. С. 2669-2695.
- [152] Levin K., Kim Ju.H., Lu J.P., Si Qimiao // Physica C. 1991. V. 175. № 5-6. P. 449-522.
- [153] Протогенов А.П. // УФН. 1992. Т. 162. № 7. С. 1-80.
- [154] Anderson P.W. // Science. 1987. V. 235. № 4793. P. 1196-1198.
- [155] Hubbard J. // Proc. Roy. Soc. A. 1963. V. 276. № 1365. P. 238-257.
- [156] Проблема высокотемпературной сверхпроводимости. / Под ред. Гинзбурга В.Л., Киржница Д.А. М.: Наука, 1977. 400 с.
- [157] Гинзбург В.Л., Максимов Е.Г. // СФХТ. 1992. Т. 5. № 9. С. 1543-1596.
- [158] Максимов Е.Г., Саврасов С.Ю. // УФН. 1990. Т. 160. № 9. С. 155-176.
- [159] Мазин И.И. // УФН. 1989. Т. 158. № 1. С. 155-161.
- [160] Olson C.G., Liu R., Lynch D.W., Veal B.W., Chang Y.C., Jiang P.Z., Liu J.Z., Paulikas A.P., Arko A.J., List R.S. // Physica C. 1989. V. 162-164. Pt.2. P. 1697-1700.
- [161] Schroeder N., Böttner R., Ratz S., Dietz E., Gerhardt U., Wolf Th. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. № 9. P. 5287-5299.
- [162] Chang Y., Tang M., Zandoni R., Onellion M., Joynt R., Huber D.L., Margaritondo G., Morris P.A., Bonner W.A., Tarascon J.M., Stoffel N.G. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 3. P. 4740-4752.
- [163] Mueller F.M., Fowler C.M., Freeman B.L., Hults W.L., King J.C., Smith J.L. // Physica B. 1991. V. 172. № 1-2. P. 253-260.
- [164] Нижановский В.И., Шефталъ Р.Н., Зыбцев С.Г. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 55. № 4. С. 242-244.
- [165] Pickett W.E., Cohen R.E., Krakauer H. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. № 13. P. 8764-8767.
- [166] Yu J., Massida S., Freeman A.J., Koeling D.D. // Phys. Letters A. 1987. V. 122. № 3-4. P. 203-208.
- [167] Viroztek A., Ruvalds J. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. № 7a. P. 4064-4072; 1992. V. 45. № 1. P. 347-354.
- [168] Ruvalds J., Viroztek A. // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. № 7a. P. 5498-5510.
- [169] Барабанов А.Ф., Михеевков А.В., Максимов Л.А. // СФХТ. 1991. Т. 4. № 1. С. 3-10.
- [170] Varma C.M., Littlewood P.B., Schmitt-Rink S., Abrahams E., Ruckenstein A.E. // Phys. Rev. Letters. 1989. V. 63. № 18. P. 1996-1999; Physica C. 1989. V. 162-164. Pt. 1. P. 303-306.
- [171] Lee P., Nagaosa N. // Physica C. 1991. V. 185-189. P. 130-133.
- [172] Pickett W.E. // Rev. Mod. Phys. 1989. V. 61. № 2. С. 433-512.
- [173] Швейкин Г.П., Губанов В.А., Фотиев А.А., Базуев Г.В., Евдокимов А.А. // Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников.- М.: Наука, 1990. 240 с.
- [174] Massida S., Yu J., Freeman A.J. // Physica C. 1988. V. 152. № 3. P. 251-258; V. 153-155. Pt.2. P. 1225-1226.
- [175] Saalfrank P., Ladik T. // Physica C. 1993. V. 204. P. 279-287.
- [176] Тулицын И.И. // Частное сообщение.
- [177] Элиашберг Г.М. // ЖЭТФ. 1960. Т. 39. № 5(11). С. 1437-1441.
- [178] Carbotte J.M. // Rev. Mod. Phys. 1990. V. 62. № 4. P. 1027-1157.
- [179] Koch R.H., Umbach C.P., Clark G.J., Chaudhari P., Laibowitz R.B. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. № 3. P. 200-202.
- [180] Niemeyer J., Dietrich M.R., Politis C. // Z. Phys. B. 1987. V. 67. № 2. P. 155-159.
- [181] Kummel R., Schüssler U., Günsenheimer U., Plehn H. // Physica C. 1991. V. 185-189. P. 221-226.
- [182] Mazin I.I., Dolgov O.V. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. № 5. P. 2509-2511.

- [183] Shulga S.V., Dolgov O.V., Mazin I.I. // *Physica C*. 1992. V. 192. № 1-2. P. 41-46.
- [184] Климович Г.В., Рыляков А.В., Элиашберг Г.М. // *Письма в ЖЭТФ*. 1991. Т. 53. № 7. С. 381-382.
- [185] Setty A.K., Singh K.K. // *Solid State Commun.* 1992. V. 83. № 7. P. 479-483.
- [186] Kresin V.Z., Moravitz H. // *Solid State Commun.* 1990. V. 74. № 11. P. 1203-1206.
- [187] Bulaevskii L.N., Zyskin M.V. // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 42. № 16. P. 10230-10240.
- [188] Rajagopal A.K., Mahanti S.D. // *Phys. Rev. B*. 1991. V. 44. № 18. P. 10210-10214.
- [189] Bussman-Holder A., Simon A., Genzel L. // *Proc. 13th General Conf. Condensed Matter Div. Europ. Phys. Soc. Regensburg (FRG)*, 1993. № LT-16.8; LT-5.93.
- [190] Пашицкий Э.А. // *ФТТ*. 1989. Т. 31. № 1. С. 45-56.
- [191] Frohlich H. // *Phys. Lett. A*. 1968. V. 26. № 5. P. 169-170.
- [192] Пашицкий Э.А. // *ЖЭТФ*. 1968. Т. 55. № 6(12). С. 2387-2402; 1971. Т. 60. № 4. С. 1483-1499.
- [193] Vozovič I. // *Phys. Rev. B* 1990. V. 42. № 4. P. 1969-1984.
- [194] Nücker N., Romberg H., Nakai S., Scheerer B., Fink J., Yan Y.F., Zhao Z.X. // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 39. № 16b. P. 12379-12382.
- [195] Гомоюнова М.В., Григорьев А.К., Микушкин В.М., Пронин И.И., Роднянский А.Е., Сысоев С.Е. // *СФХТ*. 1991. Т. 4. № 6. С. 1163-1169.
- [196] Kresin V.Z., Moravitz H. // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 37. № 13. P. 7854-7857.
- [197] Гантмахер М.Ф., Левинсон И.Б. *Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках*. М.: Наука, 1984. 352 с.
- [198] Бир Г.Л., Пикус Г.Е. *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках*. М.: Наука, 1972. 584 с.
- [199] *Light Scattering in Solids* / Ed. Cardona M., *Topics in Applied Physics*, V. 8, Berlin-Heidelberg-N.-Y.: Springer, 1975. [имеется перевод: *Рассеяние света в твердых телах* / Под ред. Кардона М. М.: Мир, 1979. 392 с.]
- [200] Лимонов М.Ф., Панфилов А.Г. // *СФХТ*. 1992. Т. 5. № 7. С. 1342-1346.
- [201] Лимонов М.Ф., Марков Ю.Ф., Панфилов А.Г., Разбирин Б.С. // *СФХТ*. 1991. Т. 4. № 2. С. 233-244.
- [202] Поносков Ю.С., Болотин Г.А. // *Письма в ЖЭТФ*. 1989. Т. 49. № 1. С. 16-18.
- [203] Schickotanz H., Kaiser R., Schneider E., Glaser W. // *Phys. Rev. B*. 1980. V. 22. № 5. P. 2386-2391.
- [204] Bergmann G., Rainer D. // *Z. Phys.* 1973. V. 263. № 1. P. 59-68.
- [205] Медведев М.В., Пашицкий Э.А., Пятилетов Ю.С. // *ЖЭТФ*. 1973. Т. 65. № 3(9). С. 1186-1197.
- [206] Каракозов А.Е., Максимов Е.Г., Машков С.А. // *ЖЭТФ*. 1975. Т. 68. № 5. С. 1937-1945.
- [207] Медведев М.В., Пятилетов Ю.С. // *ФММ*. 1974. Т. 37. № 2. С. 244-256.
- [208] Веденев С.И., Степанов В.А. // *Письма в ЖЭТФ*. 1990. Т. 49. № 9. С. 510-512.
- [209] Заварицкий Н.В. // *УФН*. 1990. Т. 160. № 9. С. 177-206.
- [210] Веденев С.И., Кузнецов К.А., Степанов В.А., Цветков А.А. // *Письма в ЖЭТФ*. 1993. Т. 57. № 6. С. 338-342.
- [211] Thomsen C., Cardona M., Gegenheimer B., Liu R., Simon A. // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 37. № 6. P. 9860-9863.
- [212] Cooper S.L., Klein M.V., Pazol B.G., Rice J.P., Ginsberg D.M. // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 37. № 10b. P. 5920-5923.
- [213] Feile R., Schmitt U., Leiderer P., Schubert J., Poppe U. // *Z. Phys. B*. 1988. V. 72. № 2. P. 161-164.
- [214] Cardona M., Liu R., Thomsen C., Bauer M., Genzel L., König W., Wittlin A., Amador U., Barahona M., Fernandez F., Otero C., Saez R. // *Solid State Commun.* 1988. V. 65. № 1. P. 71-75.
- [215] Burns G., Chandrashekhkar G.V., Dacol F.H., Strobel P. // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 39. № 1. P. 775-776.
- [216] Thomsen C., Liu R., Cardona M., Amador U., Moran E. // *Solid State Commun.* 1988. V. 67. № 3. P. 271-274.
- [217] Krantz M., Rosen H.J., Macfarlane R.M., Lee V.Y. // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 38. № 7. P. 4992-4995.
- [218] Ruf T., Thomsen C., Liu R., Cardona M. // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 38. № 16b. P. 11985-11987.
- [219] Thomsen C., Cardona M., Friedl B., Rodriguez C.O., Mazin I.I., Andersen O.K. // *Solid State Commun.* 1990. V. 75. № 3. P. 219-223.
- [220] Zeyher R., Zwickyagl G. // *Z. Phys. B*. 1990. V. 78. P. 175-190; // *Solid State Commun.* 1988. V. 66. № 6. P. 617-622.

- [221] Marsiglio F., Akis R., Carbotte J.P. // *Phys. Rev. B*. 1992. V. 45. № 17. P. 9865-9871.
- [222] Nicol E.J., Carbotte J.P. // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 47. № 13. P. 8205-8211.
- [223] Pyka N., Reichardt W., Pintschovius L., Engel G., Rossat-Mignod J., Henry J.Y. // *Phys. Rev. Letters*. 1993. V. 70. № 10. P. 1457-1460.
- [224] Cardona M., Thomsen C. // *High-T_c Superconductors: Electronic Structure* / Ed. Bianconi A., Marcelli A., Oxford: Pergamon, 1989. P. 79-117.
- [225] Буш А.А., Иванов С.А., Заводник В.Е., Гончарук И.Н., Лимонов М.Ф., Марков Ю.Ф. // *СФХТ*. 1990. Т. 3. № 5. С. 819-824.
- [226] Friedl B., Thomsen C., Cardona M. // *Phys. Rev. Letters*. 1990. V. 65. № 7. P. 915-918.
- [227] Friedl B., Thomsen C., Habermeier H.-U., Cardona M. // *Solid State Commun.* 1991. V. 78. № 4. P. 291-294.
- [228] Pichler T., Sumetsberger B., Matus M., Kuzmany H., Geerk J. // *Physica C*. 1991. V. 185-189. P. 1775-1776.
- [229] Gonnelly R.S., Bulaeviskii L.N., Dolgov O.V., Vedeneev S.I. // *Proc. Congresso SATT 3*. Singapore: World Scientific, 1991.
- [230] Samuely P., Vedeneev S.I., Meshkov S.V., Eliashberg G.M., Jansen A.G.M., Wyder P. // *Proc. 1st Int. Conf. on Point-Contact Spectroscopy, Kharkov 1991* [ФНТ. 1992. Т. 18. № 6. С. 567-569.]
- [231] Жернов А.П., Чулкин Е.П. // *СФХТ*. 1992. Т. 5. № 2. С. 236-259.
- [232] Kirtley J.R., Collins T.R., Schlessinger Z., Callagher W.J., Sandstrom R.L., Dinger T.R., Chance D.A. // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 35. № 16. P. 8846-8849.
- [233] Brorson S.D., Kazeroonian A., Face D.W., Cheng T.K., Doll G.L., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Ippen E.P., Venkatesan T., Wu X.D., Inam A. // *Solid State Commun.* 1990. V. 74. № 12. P. 1305-1308.
- [234] Albrecht W., Kruse Th., Leo K., Kurz H. // *Appl. Phys. A*. 1993. V. 56. № 5. P. 463-465.
- [235] Shulga S.V., Dolgov O.V., Maksimov E.G. // *Physica C*. 1992. V. 178. P. 266-274.
- [236] Dolgov O.V., Golubov A.A., Shulga S.V. // *Phys. Letters A*. 1990. V. 147. № 5-6. P. 317-322.
- [237] Sushkov A.B., Shulga S.V., Tishchenko E.A. // *Письма в ЖЭТФ*. 1993. Т. 58. № 9. С. 722-725.
- [238] Reeves M.E., Ditmars D.A., Wolf S.A., Vanderah T.A., Kresin V.Z. // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 47. № 10. P. 6065-6068.
- [239] Teitel'baum G.B., Greznev Yu.S., Kataev V.E., Kukovitsky E.F. // *Physica C*. 1991. V. 185-189. P. 1209-1210.
- [240] Mawdsley A., Trodahl H.J., Tallon J., Sarfati J., Kaiser A.B. // *Nature*. 1987. V. 328. № 6127. P. 233-234.
- [241] Andersen O.K., Liechtenstein A.I., Rodriguez O., Mazin I.I., Jepsen O., Antropov V.P., Gunnarsson O., Gopalan S. // *Physica C*. 1991. V. 185-189. P. 147-155.
- [242] Мазин И.И. // Частное сообщение.
- [243] Pickett W.E., Cohen R.E., Krakauer H. // *Physica B*. 1991. V. 169. P. 45-50.
- [244] Жернов А.П., Черноплеков Н.А., Мрозан Э. *Металлы с немагнитными примесными атомами*. М.: Энергоатомиздат, 1992. 368 с.
- [245] Shiima Y., Nakamura Y. // *Solid State Commun.* 1990. V. 76. № 10. P. 1189-1196.
- [246] Hoen S., Creager W.N., Bourne L.C., Crommie M.F., Barbee III T.W., Cohen M.L., Zettl A. // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 39. № 4. P. 2269-2278.
- [247] Bornemann H.J., Morris D.E., Liu H.B., Sinha A.P.B., Narwankar P., Chandrachod M. // *Physica C*. 1991. V. 185-189. P. 1359-1360.
- [248] Жернов А.П., Тренин А.Е. // *ФТТ*. 1988. Т. 30. № 5. С. 1353-1358.
- [249] Жернов А.П., Мамедов Т.А. // *СФХТ*. 1990. Т. 3. № 1. С. 24-30; 1991. Т. 4. № 1. С. 28-41; 1991. Т. 4. № 6. С. 1046-1064.
- [250] Боголюбов Н.Н., Толмачев В.В., Ширков Л.В. *Новый метод в теории сверхпроводимости*. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 128 с.
- [251] Morel P., Anderson P.W. // *Phys. Rev.* 1962. V. 125. № 4. P. 1263-1271.
- [252] Толмачев В.В. *Теория ферми-газа*. М.: Изд-во МГУ, 1973. 354 с.
- [253] Rangarajan S. // *Phys. Rev. B*. 1974. V. 10. № 3. P. 872-875.
- [254] Артеменко С.Н., Горлова И.Г., Латышев Ю.И. // *Письма в ЖЭТФ*. 1989. Т. 49. № 10. С. 566-569.
- [255] Kleiner R., Steinmeyer F., Kunkel G., Müller P. // *Physica C*. 1991. V. 185-189. P. 2617-2618.
- [256] Гинзбург В.Л. // *ЖЭТФ*. 1964. Т. 47. № 6(12). С. 2318-2320; *Phys. Letters*. 1964. V. 13. № 2. P. 101-102.

- [257] Levin G.A., Quader K.F. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. № 9. P. 5872-5875.
[258] Жернов А.П., Чулкин Е.П. // СФХТ. 1992. Т. 5. № 7. С. 1201-1210.
[259] Головашкин А.И. // УФН. 1987. Т. 152. № 4. С. 553-573.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
28 января 1994 г.