

УДК 535.375

© 1992

ПРОЯВЛЕНИЕ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО ПЕРЕХОДА В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ВИСМУТОВЫХ КРИСТАЛЛОВ (4413)

А. А. Буш, И. Н. Гончарук, Ю. Э. Китаев, М. Ф. Лимонов,
Ю. Ф. Марков, Р. А. Эварестов

Проведены рентгеноструктурные и спектроскопические исследования нового сверхпроводящего висмутового соединения (4413). Выполнен теоретико-групповой анализ этой структуры в квазитетрагональном приближении. При изучении спектров комбинационного рассеяния света обнаружено аномальное температурное поведение при $T < T_c$ линии в спектральной области $\nu_c \approx 2\pi T_c$, так. Результаты свидетельствуют в пользу существования фононного вклада в механизм высокотемпературной сверхпроводимости.

В результате проводимых в последнее время исследований системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SrO—CaO—CuO}_{1+\delta}$ в ней выявлены три четверные сверхпроводящие фазы, которые обычно представляются в виде гомологического ряда $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ с $n = 1$ (фаза (2201)), $n = 2$ (2212), $n = 3$ (2223) [1–3]. По составу и строению эти фазы подобны фазам Ауривиллиуса [4], они имеют слоистые перовскитоподобные структуры, усложненные несоразмерными модуляциями, и характеризуются псевдотетрагональной симметрией с параметрами базисной элементарной ячейки, близкими к $a \approx b \approx 5.4 \text{ \AA}$ и $c \approx 2 \cdot (9.0 + 3.2n) \text{ \AA}$.

Слоистость структур различных Bi-содержащих высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) и близость размеров их элементарной ячейки в плоскости слоев благоприятствуют образованию новых слоистых соединений со структурами упорядоченного срастания, как это имеет место для фаз Ауривиллиуса [5]. Структуры этих новых фаз должны состоять из слоев структур (2201), (2212) и (2223), сросшихся друг с другом вдоль плоскостей (001). Такие срастания наблюдались с помощью электронного микроскопа высокого разрешения (см., например, [6–8]), однако эти срастания не обладали дальним порядком и являлись дефектами упаковки кристаллической структуры. В случае упорядоченного срастания должны образовываться новые индивидуальные фазы. Простейшие фазы такого типа возникают при попарном упорядоченном срастании элементарных слоев структур (2201), (2212) и (2223). Учитывая возможность образования таких фаз упорядоченного срастания, гомологический ряд Bi-содержащих ВТСП фаз может быть представлен в виде $\text{Bi}_4(\text{Sr}, \text{Ca})_{n+2}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+s+\delta}$ [9–12]. Число n в данном случае соответствует числу CuO_2 слоев, содержащихся в элементарной ячейке с параметром c , близким к $(18.0 + 3.2n) \text{ \AA}$.

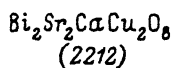
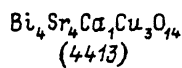
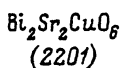
Ранее были получены соединения данного ряда с $n = 2$ (2201), 4 (2212) и 6 (2223), а недавно также и с $n = 3$ (4413) [9–13]; соединению с $n = 0$ близки по составу и строению фазы переменного состава $\text{Bi}_{1-x}(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_x\text{O}_2$, $0.1 < x < 0.3$, $0 < y < 1$, образующиеся в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SrO}(\text{CaO})$ [14–17]. В более общем случае срастающиеся слои структур (2201), (2212) и (2223) могут содержать более одного элементарного слоя и их составы должны представляться в виде —

Рис. 1. Схема образования висмутовой структуры (4413) на основе структур (2201) и (2212).

Приведена последовательность слоев (вдоль оси z), образующих эти соединения.

$n \cdot (2201) + m \cdot (2212) + k \cdot (2223)$ и иметь параметр c , близкий к $(n \cdot c_{2201} + m \cdot c_{2212} + k \cdot c_{2223})/2$.

Особенности структур и свойств подобных висмутовых ВТСП соединений исследованы еще слабо. Настоящая работа посвящена изучению кристаллов новой фазы, которая образуется при упорядоченном срастании элементарных слоев структур (2201) и (2212) (рис. 1). Состав этих кристаллов должен представляться в виде суммы составов «исходных» фаз, т. е. (4413), а величина параметра c должна быть близкой к $(c_{2201} + c_{2212})/2$ ($\approx 27.7 \text{ \AA}$).



| | | | |
|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | | BiO |
| | | | SrO |
| | | | CuO ₂ |
| BiO | } | BiO | Ca |
| SrO | | SrO | CuO ₂ |
| CuO ₂ | | CuO ₂ | SrO |
| SrO | | SrO | BiO |
| BiO | | BiO | BiO |
| ----- | | | |
| BiO | | BiO | } |
| SrO | SrO | SrO | |
| CuO ₂ | CuO ₂ | CuO ₂ | |
| SrO | Ca | Ca | |
| BiO | CuO ₂ | CuO ₂ | |
| | SrO | SrO | |
| | BiO | BiO | |

1. Синтез и рентгеноструктурные исследования

Выращивание кристаллов проводилось методом бестигельной зонной плавки с оптическим нагревом [9-13]. Перекристаллизованные образцы представляли собой высокотекстурированные цилиндрические слитки черного цвета диаметром 6—8 и длиной до 60 мм с объемной плотностью, близкой к рентгеновской. Они состояли из тонкопластинчатых кристаллитов с плоскостями оснований, параллельными оси роста; вдоль этих плоскостей образцы проявляли выраженную спайность. Кристаллиты ориентированы в слитке так, что ось $a = 5.4 \text{ \AA}$ совпадает с осью роста и соответственно с осью цилиндрических слитков; оси b и c перпендикулярны оси слитка. Из образцов можно выделить тонкопластинчатые монокристаллы размерами до $0.1 \times 3 \times 6$ мм с плоскостями оснований, перпендикулярными оси c . По данным измерений температурных зависимостей диамагнитной восприимчивости и удельного электрического сопротивления полученные образцы ниже $T_c = 84 \text{ K}$ переходят в сверхпроводящее состояние [10].

Химический состав фазы (4413) в кристаллах, определенный методами рентгеноспектрального микроанализа на спектрометре САМЕВАХ-301, соответствует формуле $\text{Bi}_{4.26}\text{Sr}_{3.64}\text{Ca}_{1.10}(\text{Cu}_{0.98}\text{Fe}_{0.02})_3\text{O}_{14+\delta}$ (содержание кислорода в образцах не контролировалось).

При рентгенографических исследованиях (дифрактометр ДРОН-3, гониометр РГНС-2) установлено, что параметры псевдотетрагональной элементарной ячейки фазы (4413) без учета сверхструктурных рефлексов составляют $a = b = 5.413$ (3) и $c = 27.72$ (2) \AA , т. е. действительно выполняется соотношение $c_{4413} \approx (c_{2201} + c_{2212})/2$.

На рентгенограмме качания кристаллов вдоль оси b , а также на Вейссенбергограммах слоев (hkl) с $h = 0, 1, 2$ и т. д. имеются сверхструктурные рефлексы (сателлиты), свидетельствующие о несоразмерной модуляции структуры кристаллов с волновым вектором $q = 0.21b^* + 0.8c^*$. Наблюдаемым на Вейссенбергограммах систематическим погасанием рефлексов с учетом данных о векторе q соответствуют две четырехмерные суперпространственные группы симметрии $P_{71}^{C2/m}$ и P_1^{Cm} [13].

Для спектроскопических исследований из полученных высокотекстурированных слитков были выделены тонкопластинчатые монокристаллы фазы (4413)

размерами до $0.1 \times 2 \times 4$ мм, которые подобно монокристаллам фазы (2212) проявляют слюдоподобную спайность вдоль плоскостей оснований, перпендикулярных псевдотетрагональной оси с элементарной ячейки. Ось a в кристаллах направлена вдоль оси роста образца.

2. Структура и теоретико-групповой анализ симметрии нормальных колебаний

Анализ структуры соединения (4413) с учетом рентгеноструктурных данных показал, что симметрия этих кристаллов в квазитетрагональном приближении (без учета сверхструктуры) описывается пространственной группой D_{4h}^1 (простая тетрагональная решетка), а размещение атомов в примитивной ячейке по позициям симметрии (позициям Уайкофа) имеет следующий вид: в позиции $1a$ с координатами (000) находится атом Cu(I); в позиции $1b$ ($00 \ 1/2$) — атом Ca(II); в позициях $2f$ ($0 \ 1/2 \ 0$) — атомы 201(I); в позициях $2g(00z)$ — атомы 2Bi(I), 2Sr(I), 202(I), 203(I); в позициях $2h$ ($1/2 \ 1/2 \ z$) — атомы 2Bi(II), 2Sr(II), 202(II), 203(II), 2Cu(II); в позициях $4i(0 \ 1/2 \ z)$ — атомы 401(II), где z — текущая координата, а цифрами I и II обозначены атомы соединения (4413), происходящие из структур (2201) и (2212) соответственно. При этом атомы кислорода 01, 02 и 03 принадлежат плоскостям CuO_2 , SrO и BiO соответственно.

Симметрия фононов определялась с помощью метода зонных представлений (ЗП) пространственных групп [18, 19], который, особенно для кристаллов с большим числом атомов в примитивной ячейке, является значительно более эффективным, чем традиционно применяемый метод фактор-группы [20].

Результаты теоретико-группового анализа (ТГА) симметрии нормальных колебаний соединения (4413) представлены в таблице. В ней приведены размещение атомов в элементарной ячейке кристалла по позициям Уайкофа (стб. 1 и 2) и локальная симметрия компонент смещений атомов (стб. 3). В стб. 4—9 для точек симметрии зоны Бриллюэна (ЗБ) приведены неприводимые представления (НП) пространственной группы D_{4h}^1 , по которым преобразуются нормальные колебания кристаллической решетки, индуцированные соответствующими локальными атомными смещениями.

Обозначение точек Уайкофа и их координаты (стб. 2) приведены в соответствии с [21]. Обозначения НП локальных групп (стб. 3) даны согласно [22]. Нумерация полных НП (стб. 4—9) совпадает с нумерацией соответствующих НП групп волнового вектора и соответствует обозначениям [23].

Таблица позволяет во всех точках симметрии ЗБ определить полное колебательное представление и установить, смещения каких атомов дают вклады в нормальные колебания определенной симметрии.

Так, например, полное колебательное представление в центре ЗБ (точка Γ) имеет вид (в скобках указаны атомы, дающие вклады в данное нормальное колебание; верхние индексы у атомов обозначают компоненты соответствующих локальных смещений, в нижние — позиции Уайкофа, в которых находятся данные атомы)

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{опт}} + \Gamma_{\text{ак}} = & 10\Gamma_1^+ [(Bi, Sr, 02, 03) (I)_g^z, (Bi, Sr, Cu, 02, 03) (II)_b^z, \\ & 01 (II)_f^z] + \Gamma_2^+ [01 (II)_f^z] + 11\Gamma_3^+ [(Bi, Sr, 02, 03) (I)_g^{xy}, \\ & (Bi, Sr, Cu, 02, 03) (II)_b^{xy}, 01 (II)_f^{xy}] + \\ & + 13\Gamma_3^- [Cu (I)_a^z, 01 (I)_f^z, (Bi, Sr, 02, 03) (I)_g^z, Ca (II)_b^z, \\ & (Bi, Sr, Cu, 02, 03) (II)_b^z, 01 (II)_f^z] + 2\Gamma_4^- [01 (I)_f^z, 01 (II)_f^z], \\ & 15\Gamma_5^- [Cu (I)_a^{xy}, 01 (I)_f^{xy}, (Bi, Sr, 02, 03) (I)_g^{xy}, Ca (II)_b^{xy}, \\ & (Bi, Sr, Cu, 02, 03) (II)_b^{xy}, 01 (II)_f^{xy}], \end{aligned}$$

| D_{4h}^1 | | | Γ (000) D_{4h} | M ($\frac{11}{22}0$) D_{4h} | Z ($00\frac{1}{2}$) D_{4h} | A ($\frac{111}{222}$) D_{4h} | X ($0\frac{1}{2}0$) D_{2h} | R ($0\frac{11}{22}$) D_{2h} |
|------------|---|--|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Cu (I) | 1a (000) D_{4h} | $a_{2u}(z)$ $e_u(x, y)$ | 3 ⁻ 5 ⁻ | 3 ⁻ 5 ⁻ | 3 ⁻ 5 ⁻ | 3 ⁻ 5 ⁻ | 2 ⁻ 3 ⁻ , 4 ⁻ | 2 ⁻ 3 ⁻ , 4 ⁻ |
| | 1b ($00\frac{1}{2}$) D_{4h} | $a_{2u}(z)$ $e_u(x, y)$ | 3 ⁻ 5 ⁻ | 3 ⁻ 5 ⁻ | 1 ⁺ 5 ⁺ | 1 ⁺ 5 ⁺ | 2 ⁻ 3 ⁻ , 4 ⁻ | 1 ⁺ 3 ⁺ , 4 ⁺ |
| O1 (I) | 2f ($0\frac{1}{2}0$) D_{2h} | $b_{1u}(z)$ $b_{2u}(y)$ $b_{3u}(x)$ | 3 ⁻ , 4 ⁻ 5 ⁻ 5 ⁻ | 5 ⁺ 1 ⁺ , 2 ⁺ 3 ⁺ , 4 ⁺ | 3 ⁻ , 4 ⁻ 5 ⁻ 5 ⁻ | 5 ⁺ 1 ⁺ , 2 ⁺ 3 ⁺ , 4 ⁺ | 2 ⁻ , 3 ⁺ 1 ⁺ , 3 ⁻ 2 ⁺ , 4 ⁻ | 2 ⁻ , 3 ⁺ 1 ⁺ , 3 ⁻ 2 ⁺ , 4 ⁻ |
| | Bi (I) Sr (I) | 2g $a_1(z)$ | 1 ⁺ , 3 ⁻ | 1 ⁺ , 3 ⁻ | 1 ⁺ , 3 ⁻ | 1 ⁺ , 3 ⁻ | 1 ⁺ , 2 ⁻ | 1 ⁺ , 2 ⁻ |
| | O2 (I) O3 (I) Bi (II) Sr (II) O2 (II) O3 (II) Cu (II) | (00z) C_{4v} 2g $a_1(z)$ (00z) C_{4v} e(x, y) e(x, y) | 5 ⁺ , 5 ⁻ 5 ⁺ , 5 ⁻ 1 ⁺ , 3 ⁻ 5 ⁺ , 5 ⁻ 5 ⁺ , 5 ⁻ 5 ⁺ , 5 ⁻ 5 ⁺ , 5 ⁻ | 5 ⁺ , 5 ⁻ 5 ⁺ , 5 ⁻ 2 ⁻ , 4 ⁺ 5 ⁺ , 5 ⁻ 5 ⁺ , 5 ⁻ 5 ⁺ , 5 ⁻ 5 ⁺ , 5 ⁻ | 5 ⁺ , 5 ⁻ 5 ⁺ , 5 ⁻ 1 ⁺ , 3 ⁻ 5 ⁺ , 5 ⁻ 5 ⁺ , 5 ⁻ 5 ⁺ , 5 ⁻ 5 ⁺ , 5 ⁻ | 5 ⁺ , 5 ⁻ 5 ⁺ , 5 ⁻ 2 ⁻ , 4 ⁺ 5 ⁺ , 5 ⁻ 5 ⁺ , 5 ⁻ 5 ⁺ , 5 ⁻ 5 ⁺ , 5 ⁻ | 3 [±] , 4 [±] 3 [±] , 4 [±] 3 ⁺ , 4 ⁻ 1 [±] , 2 [±] 1 [±] , 2 [±] 1 [±] , 2 [±] 1 [±] , 2 [±] | 3 [±] , 4 [±] 3 [±] , 4 [±] 3 ⁺ , 4 ⁻ 1 [±] , 2 [±] 1 [±] , 2 [±] 1 [±] , 2 [±] 1 [±] , 2 [±] |
| O1 (II) | 4i ($0\frac{1}{2}z$) C_{2v} | $a_1(z)$ $b_1(x)$ $b_2(y)$ | 1 ⁺ , 2 ⁺ , 3 ⁻ , 4 ⁻ 5 ⁺ , 5 ⁻ | 5 ⁺ , 5 ⁻ 1 ⁻ , 2 ⁺ , 3 ⁺ , 4 ⁺ 1 ⁺ , 2 ⁺ 3 ⁻ , 4 ⁻ | 1 ⁺ , 2 ⁺ , 3 ⁻ , 4 ⁻ 5 ⁺ , 5 ⁻ | 5 ⁺ , 5 ⁻ 1 ⁻ , 2 ⁻ , 3 ⁺ , 4 ⁺ 1 ⁺ , 2 ⁺ , 3 ⁻ , 4 ⁻ | 1 ⁺ , 2 ⁻ , 3 ⁺ , 4 ⁻ 1 ⁻ , 2 ⁺ , 3 ⁺ , 4 ⁻ 1 ⁺ , 2 ⁻ , 3 ⁻ , 4 ⁺ | 1 ⁺ , 2 ⁻ , 3 ⁺ , 4 ⁻ 1 ⁻ , 2 ⁺ , 3 ⁺ , 4 ⁻ 1 ⁺ , 2 ⁻ , 3 ⁻ , 4 ⁺ |

где

$$\Gamma_{ак} = \Gamma_3^-(A_{2u}) + \Gamma_5^-(E_u).$$

Анализ правил отбора показывает, что в спектрах комбинационного рассеяния света (СКР) первого порядка активны фононы с симметрией $\Gamma_1^+(A_{1g})$ в геометриях рассеяния (xx), (yy) и (zz) (в скобках указаны поляризации падающего и рассеянного света), $\Gamma_2^+(B_{1g})$ — в геометриях рассеяния (xx), (yy) и $\Gamma_5^+(E_g)$ — в геометриях рассеяния (xz) и (yz). Таким образом, в СКР первого порядка правилами отбора разрешены

$$\Gamma = 10A_{1g}(xx, yy, zz) + B_{1g}(xx, yy) + 11E_g(xz, yz).$$

Из приведенных соотношений видно, что в колебание с симметрией B_{1g} дают вклад только смещения вдоль оси z атомов кислорода O1(II), расположенных в CuO_2 плоскостях, происходящих из структуры (2212). Атомы Cu(I), Ca(II) и O1(I) не дают вклада в колебания, активные в СКР первого порядка.

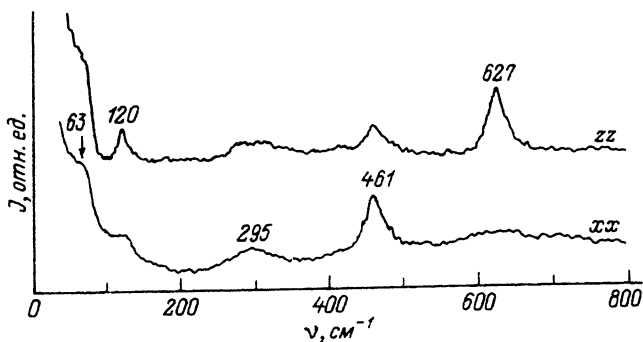


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света кристаллов (4413) в поляризациях xx и zz при $T = 300$ К.

3. Комбинационное рассеяние света

В настоящей работе СКР изучались на двойном раман-спектрометре ДФС-24 в поляризованном свете. Спектральная щель прибора составляла 6 см^{-1} . СКР возбуждались с помощью Аг-лазера, $\lambda = 5145 \text{ \AA}$, $P < 50$ мВт на образце. Низкочастотная область спектров исследовалась на тройном раман-спектрометре DILOR Z = 24, имеющем низкий уровень рассеянного света. Исследование СКР при охлаждении образцов проводилось в гелиевом криостате УТРЕКС в диапазоне 4—300 К со стабилизацией температуры ± 1.5 К.

СКР кристаллов (4413) при комнатной температуре приведены на рис. 2. Наиболее интенсивные линии наблюдаются в поляризациях zz либо xx и yy на следующих частотах: 63, 120, ≈ 295 , 461 и 627 см^{-1} (погрешность в определении частоты не превышала $\pm 3 \text{ см}^{-1}$). Согласно правилам отбора, в этих поляризациях могут проявляться колебания симметрии A_{1g} и B_{1g} . Отметим, что в этих спектрах соответствующие линии расположены на частотах, близких к частотам СКР висмутового соединения (2212) [24]. По аналогии с СКР кристаллов (2212) линии в спектрах, представленных на рис. 2, можно интерпретировать следующим образом: наиболее низкочастотная линия 63 см^{-1} обусловлена колебаниями симметрии A_{1g} самых тяжелых атомов соединения — атомов Вi, линия 120 см^{-1} связана с A_{1g} колебаниями Sr, слабая полоса $\approx 295 \text{ см}^{-1}$ — с единственным колебанием симметрии B_{1g} атомов кислорода в позициях 01(II), а линии 461 и 627 см^{-1} — с A_{1g} колебаниями кислорода 02 и 03 соответственно. Следует отметить, что в спектрах не наблюдалось расщепление линий A_{1g} колебаний атомов Вi, Sr и кислорода, принадлежащих подрешеткам (I) и (II), что может быть связано с малой разницей частот соответствующих колебаний. Поэтому число экспериментально наблюдавшихся линий симметрии A_{1g} существенно меньше десяти разрешенных правилами отбора.

В результате температурных исследований СКР кристаллов (4413) было обнаружено, что линия $\nu = 461 \text{ см}^{-1}$ проявляет аномальное поведение: при охлаждении образцов ниже $T_c \approx 84$ К наблюдается уменьшение ее частоты (смягчение), в то время как другая высокочастотная линия $\approx 627 \text{ см}^{-1}$ продолжает испытывать обычное ужесточение вплоть до гелиевых температур (рис. 3). При $T = 4.2$ К частота смягчающейся при $T < T_c$ линии $\nu \approx 468 \text{ см}^{-1}$; таким образом, величина аномального сдвига (относительно значения $\approx 474 \text{ см}^{-1}$, которое получается в результате линейной экстраполяции температурной зависимости этой линии из области $T > T_c$ в область $T < T_c$; рис. 3) составляет 6 см^{-1} . Подобный эффект смягчения одного из колебаний в сверхпроводящей фазе наблюдался ранее, например, в СКР соединений $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ с различными редкоземельными элементами R [25, 26].

В работе [27] было предсказано, какие именно линии должны смягчаться при $T < T_c$ в различных сверхпроводниках. Согласно [28], для каждого класса ВТСП соединений (на основе La, Y, Bi или Tl) величина $T_{c, \max}$ определяется фоновой подсистемой, которая внутри самого класса меняется незначительно. При этом внутри класса для конкретного соединения величина T_c ($0 < T_c < T_{c, \max}$) определяется уже свойствами электронной подсистемы (в частности, отличием концентрации носителей от оптимальной величины $\approx 10^{21} \text{ см}^{-3}$). При переходе от одного класса сверхпроводников к другому с большим значением $T_{c, \max}$ (в последовательности La \rightarrow Y \rightarrow Bi \rightarrow Tl соединения) смягчаться должны все более высокочастотные колебания из спектральной области $\nu_c = 2\pi T_{c, \max}$ [27, 28] (строго

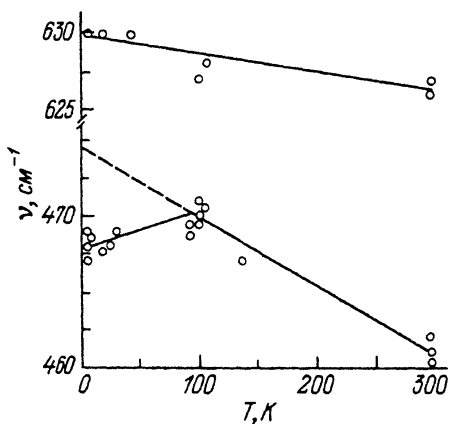


Рис. 3. Температурные зависимости частот колебаний 461 и 627 см^{-1} .

говоря, для колебаний $\nu \approx \nu_c$ величина смягчения должна быть максимальной), однако само смягчение происходит при температурах $T < T_c \leq T_{c, \max}$. Так, например, для соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ частота $\nu_c \approx 410 \text{ см}^{-1}$ ($T_{c, \max} = 92 \text{ К}$), а для висмутового класса $\nu_c \approx 480 \text{ см}^{-1}$ ($T_{c, \max} = 110 \text{ К}$). Поэтому в висмутовых сверхпроводниках смягчение следует ожидать в первую очередь у линии $\approx 461 \text{ см}^{-1}$, а не $\approx 295 \text{ см}^{-1}$, как могло бы следовать из простой аналогии со смягчением линии 335 см^{-1} в СКР $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (колебания 335 и 295 см^{-1} соответственно в итриевых и висмутовых соединениях определяются сходными противофазными смещениями одних и тех же атомов кислорода в плоскостях CuO_2). Отметим также, что в работе [29] при исследовании СКР висмутовых соединений (2212) было установлено отсутствие каких-либо аномалий в температурном поведении линии 295 см^{-1} .

Таким образом, в СКР различных ВТСП соединений при $T < T_c$ экспериментально наблюдается температурное смягчение линий, попадающих в спектральную область $\nu \approx \nu_c$, что является еще одним свидетельством в пользу существования фононного вклада в механизм ВТСП.

Авторы благодарят А. А. Каплянскою и А. Г. Панфилова за обсуждение результатов работы и критические замечания.

Список литературы

- [1] Sleight A. M. // Science. 1988. V. 242. N 4885. P. 1519—1523.
- [2] Reveau B., Michel C., Hervieu M. // J. Solid State Chem. 1990. V. 88. N 1. P. 140—146.
- [3] Yvon L., Francois M. // Z. Phys. B. 1989. V. 76. P. 413—419.
- [4] Aurivillius D. // Ark. Kemi. 1950. N 2. P. 519—527.
- [5] Gopalakrishnan J., Ramanan A., Rao C. N. R. // J. Solid State Chem. 1984. V. 55. N 1. P. 101—109.
- [6] Matsui Y., Takekawa S., Nozaki H. et al. // Jap. J. Appl. Phys. Pt 2. 1988. V. 27. N 7. P. L1241—L1244.
- [7] Hervieu M., Michel C., Reveau B. // J. Less-Common Metals. 1989. V. 150. N 1. P. 59—66.
- [8] Eibie O. // Physica C. 1990. V. 168. N 1—2. P. 249—256.
- [9] Буш А. А. // СФХТ. Т. 3. № 9. С. 2026—2031.
- [10] Буш А. А., Гордеев С. Н., Дубенко С. и др. // СФХТ. 1991. Т. 4. № 4. С. 788—792.
- [11] Буш А. А., Дубенко И. С., Романов Б. Г., Титов Ю. В. // Тез. докл. Всес. совещания по ВТСП. Харьков, 1991. Т. 4. С. 19—20.
- [12] Bush A. A., Dubenko I. S., Evtihiev N. N. et al. // Abstr. Int. conf. High-temperature superconductivity and localisation phenomena. Moscow, 1991. P. C2.
- [13] Буш А. А., Романов Б. Н., Исаков И. В. и др. // СФХТ. 1991. Т. 4. № 11.
- [14] Conflant P., Boivin J.-C., Thomas D. // J. Solid State Chem. 1976. V. 18. N 2. P. 133—138.

- [15] Guillermo R., Clifant P., Boivin J.-C., Thomas D. // *Rev. Chim. Minerale*. 1978. T. 15. N 2. P. 153—159.
- [16] Blover S. K., Greaves C. // *Mat. Res. Bull.* 1988. V. 23. N 5. P. 765—772.
- [17] Буш А. А., Китаев Ю. Э., Куликов М. А. и др. // *ФТТ*. 1992. Т. 34. № 1. С. 148—154.
- [18] Эварестов Р. А., Смирнов В. П. *Методы теории групп в квантовой химии твердого тела*. Л.: Изд-во ЛГУ, 1987. 375 с.
- [19] Ковалев О. В. *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления пространственных групп*. М.: Наука, 1986. 368 с.
- [20] Rousseau D. L., Bauman R. P., Porto S. P. S. // *J. Raman Spectrosc.* 1981. V. 10. P. 253—290.
- [21] *International Tables for Crystallography* / Ed. T. Hahn. V. A. *Space Group Symmetry*. Dordrecht—Boston: D. Reidel Publ. Co., 1983. 854 p.
- [22] Bradley C. J., Cracknell A. P. *The mathematical theory of symmetry in solids*. Oxford University Press, 1972. 745 p.
- [23] Miller S. C., Love W. F. *Tables of irreducible representations of space groups and corepresentations of magnetic space groups*. Boulder (Colorado): Pruett Press, 1967. 1095 p.
- [24] Буш А. А., Гладышев И. В., Голуб А. А., Лимонов М. Ф., Марков Ю. Ф. и др. // *СФХТ*. 1989. Т. 2. № 9. С. 104—113.
- [25] Macfarlane R. M., Rosen Hal, Seki H. // *Sol. St. Comm.* 1987. V. 63. N 9. P. 831—834.
- [26] Wittlin A., Liu R., Cardona M., Genzel L., König W., Baohofer W., Mattausch Hj., Simon A. // *Sol. St. Comm.* 1987. V. 64. N 4. P. 477—481.
- [27] Буш А. А., Дубенко И. С., Лимонов М. Ф., Марков Ю. Ф., Панфилов А. Г., Разбирин Б. С. // *Письма в ЖЭТФ*. 1989. Т. 50. № 5. С. 250—253.
- [28] Лимонов М. Ф., Марков Ю. Ф., Панфилов А. Г., Разбирин Б. С. // *СФХТ*. 1991. Т. 4. № 2. С. 233—244.
- [29] Cardona M., Thomsen C., Liu R., von Schnering H. G., Hartweg M. // *Sol. St. Comm.* 1988. V. 66. N 12. P. 1225—1230.

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

Поступило в Редакцию
19 февраля 1992 г.