

СИММЕТРИЯ ФОНОНОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ С СИММЕТРИЕЙ D_{4h}^{17}

Ю. Э. Китаев, Р. А. Эварестов

С помощью зонных представлений пространственных групп выполнена симметричная классификация колебательных состояний монокристаллов высокотемпературных сверхпроводников с симметрией D_{4h}^{17} . Получены правила отбора для ИК спектров и спектров комбинационного рассеяния света второго порядка.

1. Исследования ИК спектров и спектров комбинационного рассеяния света (КРС) первого и второго порядка монокристаллических высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) дают богатую информацию о структуре кристаллической решетки и характере межатомных взаимодействий, что важно для понимания природы высокотемпературной сверхпроводимости [1, 2]. Анализ ИК и КРС спектров первого порядка и соответствующих правил отбора для некоторых монокристаллических ВТСП содержится в целом ряде работ [1-5] и требует знания только точечной симметрии исследуемых объектов. Полный теоретико-групповой анализ симметрии фононов при $k \neq 0$ и спектров второго порядка до настоящего времени отсутствовал.¹

В настоящей работе с помощью зонных представлений (ЗП) пространственных групп [7, 8] выполнен симметричный анализ фононного спектра ВТСП с симметрией группы D_{4h}^{17} (La_2CuO_4 , $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$)² во всей зоне Бриллюэна (ЗБ) и на основании полученных данных установлены правила отбора для ИК и КРС спектров второго порядка.

ЗП пространственных групп устанавливают связь локальных свойств системы (в рассматриваемой задаче — локальных атомных смещений) с ее зонными характеристиками (нормальными колебаниями кристаллической решетки). С точки зрения теории групп ЗП — это приводимое представление пространственной группы бесконечной размерности, построенное объединением неприводимых представлений (НП) пространственной группы во всех точках ЗБ. Оно, однако, может быть полностью охарактеризовано заданием наборов НП только в неэквивалентных точках симметрии ЗБ и в одной из точек каждого неэквивалентного элемента симметрии ЗБ (линии или плоскости); в остальных же точках ЗБ это ЗП может быть получено из условий совместности.

Особенностью указанных кристаллов является то, что их симметрия описывается одной и той же пространственной группой, но кристалличе-

¹ Когда настоящая работа была уже направлена в печать, появилась публикация [6], в которой была определена симметрия фононов в монокристаллах $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ в точках Γ , X и на направлениях Δ , Σ зоны Бриллюэна.

² Следует отметить, что кристалл La_2CuO_4 сохраняет тетрагональную структуру при комнатной температуре только при стабилизации высокотемпературной фазы атомами Sr или Ba; кристалл $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ лишь в нулевом приближении (которое, однако, часто используется) имеет тетрагональную структуру, на которую накладывается длинноволновая модуляция параметров решетки малой амплитуды.

ская структура, т. е. размещение атомов в примитивной ячейке по позициям симметрии (позициям Уайкофа), у них различна. Поэтому структура колебательного представления этих кристаллов также оказывается различной. Поскольку ЗП позволяют выявить связь кристаллической микроструктуры с симметрией колебательных состояний во всей ЗБ, т. е. установить, в каких колебаниях участвуют атомы с различной позиционной симметрией, появляется возможность (в сочетании с другими методами) из ИК и КРС спектров получить информацию о роли выделенных групп атомов в возникновении сверхпроводящего состояния.

2. Применение метода ЗП для анализа симметрии фононов является в этом случае очень эффективным, так как в процедуру построения ЗП не входит информация о размещении атомов в примитивной ячейке по позициям симметрии и их числе (которое для указанных кристаллов является довольно большим); ЗП строится для группы D_{4h}^{17} . Затем, размещая атомы по соответствующим позициям Уайкофа, мы получаем симметрию фононов для каждого из соединений, имеющих эту группу симметрии.

Симметрия фононов в монокристаллах ВТСП с симметрией D_{4h}^{17} ($I4/mmm$)

La_2CuO_4	$Tl_2Ba_2CuO_6$	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	D_{4h}^{17}	Γ^* (0 0 0) $4/mmm$	M $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ $4/mmm$	X (0 0 $\frac{1}{2}$) mmm	P $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ $4m2$	N $(0 \frac{1}{2} 0)$ $2/m$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cu	Cu	Ca	$1a$ $a_{2u}(z)$	3 ⁻	3 ⁻	2 ⁻	3	2 ⁻
			$(0 0 0)$ $4/mmm$ $e_u(x, y)$	5 ⁻	5 ⁻	3 ⁻ , 4 ⁻	5	1 ⁻ , 2 ⁻
O1	O1		$1b$ $a_{2u}(z)$	3 ⁻	3 ⁻	2 ⁻	4	1 ⁺
			$(0 0 \frac{1}{2})$ $4/mmm$ $e_u(x, y)$	5 ⁻	5 ⁻	3 ⁻ , 4 ⁻	5	1 ⁺ , 2 ⁺
			$2c$ $b_{1u}(z)$	3 ⁻ , 4 ⁻	3 ⁻ , 4 ⁻	3 ⁺ , 4 ⁺	5	1 ⁺ , 2 ⁻
O2	Ba	Cu	$(0 \frac{1}{2} 0)$ $b_{2u}(x)$	5 ⁻	5 ⁻	1 ⁺ , 2 ⁺	3, 4	2 ⁺ , 2 ⁻
			mm $b_{2u}(y)$	5 ⁻	5 ⁻	1 ⁺ , 2 ⁺	1, 2	1 ⁺ , 1 ⁻
			$2v$ $a_1(z)$	1 ⁺ , 3 ⁻	1 ⁺ , 3 ⁻	1 ⁺ , 2 ⁻	1, 3	1 ⁺ , 2 ⁻
La	Tl	Sr	$(0 0 z)$ $e(x, y)$	5 ⁺ , 5 ⁻	5 ⁺ , 5 ⁻	3 [±] , 4 [±]	5, 5	1 [±] , 2 [±]
			$4mm$					
			O2	$4g$ $a_1(z)$	1 ⁺ , 2 ⁺ , 3 ⁻ , 4 ⁻	1 ⁺ , 2 ⁺ , 3 ⁻ , 4 ⁻	3 [±] , 4 [±]	5, 5
O3	O2	O3	$(0 \frac{1}{2} z)$ $b_2(y)$	5 ⁺ , 5 ⁻	5 ⁺ , 5 ⁻	1 [±] , 2 [±]	1, 2, 3, 4	1 [±] , 2 [±]
			mm $b_1(x)$	5 ⁺ , 5 ⁻	5 ⁺ , 5 ⁻	1 [±] , 2 [±]	1, 2, 3, 4	1 [±] , 2 [±]

* Соответствие между обозначениями НП в точке Γ и НП точечной группы D_{4h}^{17} : $\Gamma_1^+ - A_{1g}$, $\Gamma_2^+ - B_{1g}$, $\Gamma_3^- - A_{2u}$, $\Gamma_4^- - B_{2u}$, $\Gamma_5^+ - E_g$, $\Gamma_5^- - E_u$.

Результаты анализа симметрии фононов для указанных трех кристаллов приведены в таблице. В стб. 1—3 указано размещение атомов соответствующих соединений по позициям Уайкофа, взятое из работ [5, 9, 10]; в стб. 4 слева приведены обозначения позиций Уайкофа, их координаты в единицах векторов трансляций тетрагональной элементарной ячейки и локальная группа симметрии атомов в соответствии с [11], а справа перечислены те НП локальной группы, по которым преобразуются компоненты векторов локальных смещений атомов. (Обозначения НП даны

по [7].) Стб. 5—9 содержит индекс ЗП в k -базисе, полученных индуцированием с соответствующих НП локальной группы, т. е. индексы НП группы волнового вектора, однозначно связанных с НП всей пространственной группы и определяющих симметрию фононов в соответствующих точках симметрии ЗБ. Символ точки симметрии ЗБ, ее координаты в единицах векторов обратной решетки и соответствующая точечная группа волнового вектора приведены в названии каждого столбца. (Для НП группы волнового вектора использованы обозначения [12].)

Анализируя данные таблицы, видим, что типы симметрии фононов в кристаллах La_2CuO_4 и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ одинаковы, хотя их число и то, какие атомы дают вклад в колебания определенной симметрии, различно. В кристалле же $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ появляются колебания новых типов симметрии Γ_2^+ , M_2^+ , X_1^- .

Далее, в связи с тем что в процессах высокотемпературной сверхпроводимости основную роль играют $\text{Cu}-\text{O}_2$ плоскости, наибольший интерес представляет собой изменение симметрии от кристалла к кристаллу тех фононов, в которых принимают участие атомы Cu и O1 . В первых двух соединениях эти атомы в точке Γ дают вклад в колебания с симметрией Γ_3^- , Γ_4^- и Γ_5^- . В третьем же соединении атомы Cu и O1 дают вклад в колебания с симметрией Γ_1^+ , Γ_2^+ , Γ_3^- , Γ_4^- , Γ_5^+ и Γ_5^- . В соответствии с правилами отбора для ИК и КРС спектров первого порядка в кристаллах La_2CuO_4 и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ фононы указанной симметрии неактивны в КРС спектрах, а в ИК спектрах разрешены колебания с симметрией Γ_3^- в z -поляризации и Γ_5^- — в xy -поляризации. В кристалле же $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ наряду с этими линиями появляются также новые разрешенные линии в КРС спектре: Γ_1^+ — в (xx) , (yy) , (zz) , Γ_2^+ — в (xx) (yy) , Γ_5^+ — в (xz) (yz) геометриях рассеяния.

Таблица позволяет также определить, к каким изменениям в фононных спектрах приводит замещение примесями атомов в этих материалах.

3. На основе данных о симметрии фононов (см. таблицу) мы установили правила отбора для ИК и КРС спектров второго порядка в соответствии с процедурой [13]. Для указанных соединений различия появляются в спектрах как первого, так и второго порядка.

В кристалле $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ в ИК спектрах второго порядка разрешены следующие комбинации фононов (слева в скобках указана поляризация излучения):

$$\begin{aligned} & (z) K_1^+ \times K_3^-; K_2^+ \times K_4^-; K_3^+ \times K_5^- \quad (K = \Gamma, M), \\ & X_1^+ \times X_2^+; X_3^+ \times X_4^+; P_1 \times P_3; P_2 \times P_4; N_1^+ \times N_2^+, \\ & (xy) K_1^+ \times K_5^-, K_2^+ \times K_5^-, K_3^- \times K_5^+, K_4^- \times K_5^+ \quad (K = \Gamma, M), \\ & X_1^+ \times X_3^+, X_1^+ \times X_4^+, X_2^+ \times X_3^+, X_2^+ \times X_4^+, N_1^+ \times N_2^+, N_1^+ \times N_3^+, N_2^+ \times N_3^+, N_1^+ \times N_4^+. \end{aligned}$$

Для этого же соединения в спектрах КРС второго порядка разрешены следующие комбинации фононов (в скобках слева указана геометрия рассеяния, т. е. поляризации падающего и рассеянного света):

$$\begin{aligned} & (xx) (yy) [K_1^+]^2, K_1^+ \times K_1^+ \quad (i = 1, 2); [K_2^-]^2, K_2^- \times K_2^- \quad (i = 3, 4); \\ & [K_3^+]^2, K_3^+ \times K_3^+; K_1^+ \times K_2^+, K_3^- \times K_4^-. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & (K = \Gamma, M); [X_1^+]^2, X_1^+ \times X_1^+ \quad (i = 1 \div 4); X_1^+ \times X_2^+, X_3^+ \times X_4^+, \\ & [P_i]^2, P_i \times P_i \quad (i = 1 \div 4); P_1 \times P_2, P_3 \times P_4; [N_1^+]^2, N_1^+ \times N_1^+ \quad (i = 1, 2), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & (zz) [K_1^+]^2, K_1^+ \times K_1^+ \quad (i = 1, 2); [K_2^-]^2, K_2^- \times K_2^- \quad (i = 3, 4); [K_3^+]^2, K_3^+ \times K_3^+ \quad (K = \Gamma, M), \\ & [X_1^+]^2, X_1^+ \times X_1^+ \quad (i = 1 \div 4); [P_i]^2, P_i \times P_i \quad (i = 1 \div 4); [N_1^+]^2, N_1^+ \times N_1^+ \quad (i = 1, 2), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & (xy) [K_3^+]^2, K_3^+ \times K_3^+ \quad (K = \Gamma, M); [X_1^+]^2, X_1^+ \times X_1^+ \quad (i = 1 \div 4); \\ & P_1 \times P_3, P_2 \times P_4, N_1^+ \times N_2^+, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & (xz) (yz) K_1^+ \times K_5^+, K_2^+ \times K_5^+, K_3^- \times K_5^-, K_4^- \times K_5^- \quad (K = \Gamma, M), \\ & X_1^+ \times X_3^+, X_1^+ \times X_4^+, X_2^+ \times X_3^+, X_2^+ \times X_4^+; N_1^+ \times N_2^+. \end{aligned}$$

В кристаллах La_2CuO_4 и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ фононы с симметрией Γ_2^+ , M_2^+ и X_1^- отсутствуют, а следовательно, в ИК и КРС спектрах второго порядка для этих соединений отсутствуют все те комбинации, в которых принимают участие указанные фононы.

4. Полученные в настоящей работе результаты необходимы при интерпретации ИК и КРС спектров второго порядка. По сравнению со спектрами первого порядка эти спектры содержат значительно больше информации о динамике решетки, так как число независимых комбинаций групп атомов, дающих вклад в двухфононные состояния, существенно возрастает. Так, например, в спектрах КРС второго порядка соединений La_2CuO_4 и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ разрешены комбинации фононов $[\Gamma_4^-]^2$, $\Gamma_4^- \times \Gamma_4^-$; $[M_4^-]^2$, $M_4^- \times M_4^-$; $[P_2]^2$, $P_2 \times P_2$; $[X_2^+]^2$, $X_2^+ \times X_2^+$, вклад в которые, как видно из таблицы, дают только атомы O1. Следовательно, линии в КРС спектрах второго порядка, соответствующие этим комбинациям фононов, несут информацию только о подрешетке O1. В то же самое время в ИК и КРС спектрах первого порядка колебания с симметрией Γ_4^- , несущие информацию о подрешетке O1, неактивны.

Список литературы

- [1] Баженов А. В., Гаспаров Л. В., Кулаковский В. Д., Мисочко О. В., Оспьян Ю. А., Тимофеев В. Б. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 3. С. 162—165.
- [2] Александров И. В., Быков А. Б., Гончаров А. Ф., Денисов В. Н., Маврин В. Н., Мельников О. К., Подобедов В. Б. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 4. С. 184—187.
- [3] Burns G., Dacol F. H., Freitas P., Plaskett T. S., König W. // Sol. St. Comm. 1987. V. 64. N 4. P. 471—476.
- [4] Cardona M., Genzel L., Liu R., Wittlin A., Mattausch H., Garcia-Alvarado F., Garcia-González E. // Sol. St. Comm. 1987. V. 64. N 5. P. 727—732.
- [5] Burns G., Dacol F. H., Shafer M. W. // Sol. St. Comm. 1987. V. 62. N 10. P. 687—689.
- [6] Голуб А. А., Маштаков О. Ю., Мировицкий В. Ю. // Тез. докл. I Всес. совещ. по высокотемпературной сверхпроводимости. Харьков, 1988. Т. 2. С. 25—26.
- [7] Ковалев О. В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. М.: Наука, 1986. 368 с.
- [8] Эварестов Р. А., Смирнов В. П. Методы теории групп в квантовой химии твердого тела. Л.: Изд-во ЛГУ, 1987. 375 с.
- [9] Kasowski R. V., Hsu W. Y., Herman F. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 10. P. 6470—6477.
- [10] Hybertsen M. S., Mattheiss L. F. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. N 16. P. 1661—1664.
- [11] International Tables for Crystallography / Ed. Theo Hahn. V. A. Space-group symmetry. Dordrecht—Boston, Reidel, 1983. 854 p.
- [12] Miller S. C., Love W. F. Tables of irreducible representations of space groups and corepresentations of magnetic space groups. Colorado, Boulder, 1967. 1095 p.
- [13] Жижин Г. Н., Маврин В. Н., Шабанов В. Ф. Оптические колебательные спектры кристаллов. М.: Наука, 1984. 232 с.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
12 декабря 1988 г.