

УДК 535.375

©1995

ОПТИЧЕСКИЕ ФОНОНЫ В СОЕДИНЕНИЯХ  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Ю.М.Байков, Л.В.Лайшева, М.Ф.Лимонов,  
А.П.Миргородский, П.П.Сырников

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,  
194021, Санкт-Петербург, Россия  
(Поступила в Редакцию 24 мая 1995 г.)

Выполнено экспериментальное исследование спектров комбинационного рассеяния света в соединениях  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Показано, что концентрационное поведение частот колебаний атомов кислорода определяется «волнообразной» перестройкой решетки, которая происходит при изменении содержания кислорода  $\delta$ . Построена модель, описывающая потенциальную функцию кристаллических решеток  $GdBa_2Cu_3O_7$  и  $GdBa_2Cu_3O_8$ . В рамках этой модели рассчитаны оптические частоты и формы колебаний в центре зоны Бриллюэна, а также дисперсия колебательных ветвей по направлениям  $\Gamma-Z$ ,  $\Gamma-Y$ ,  $\Gamma-M$ . Продемонстрирована применимость слоевого подхода к анализу колебательной подсистемы  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

В работах [1-3] был предложен новый «слоевой» подход к обсуждению свойств фоновной подсистемы соединения  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ : учет слоистого строения этих кристаллов позволил получить дополнительную информацию и интерпретировать целый ряд экспериментальных результатов. В частности, было показано, что колебания в центре зоны Бриллюэна можно разделить на акустические  $\Gamma_{ac}$ , межслоевые оптические  $\Gamma_{inter}$  и внутрислоевые оптические  $\Gamma_{intra}$ :

$$\Gamma = 3\Gamma_{ac} + 3(N_L - 1)\Gamma_{inter} + 3(N_A - N_L)\Gamma_{intra}, \quad (1)$$

где  $N_L$  и  $N_A$  — число слоев и атомов в примитивной ячейке. Разница между межслоевыми и внутрислоевыми колебаниями состоит в следующем. Межслоевые оптические колебания определяются смещениями отдельных слоев структуры как целого друг относительно друга и обладают заметной дисперсией по всем направлениям зоны Бриллюэна. Внутрислоевые оптические колебания соответствуют смещениям атомов, принадлежащих слою определенного состава и являются бездисперсными по направлению  $\Gamma-Z$ , перпендикулярному плоскости слоев структуры  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

Эти выводы были сделаны на основе результатов теоретико-группового анализа и динамических расчетов. Целью настоящей работы является применение «слоевого» подхода к анализу колебательных спектров перовскито-подобных сверхпроводников состава  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  на основе модели, предложенной в [1] для описания потенциальной функции решетки  $YBa_2Cu_3O_7$ .

# 1. Синтез образцов и определение содержания кислорода

Синтез образцов проводился по обычной керамической технологии. В качестве исходных реактивов использовались  $Gd_2O_3$ ,  $CuO$  и  $Ba(NO_3)_2$  марки ОСЧ. Нитрит бария, а не чаще используемый в других работах  $BaCO_3$ , был предпочтен из-за более низкой температуры образования сверхпроводящей фазы и отсутствия в конечном продукте остатков карбонатов из-за более высокой температуры их разложения.

Образцы приготавливались в два этапа. Предварительно взвешенные и растертые исходные реактивы обжигались в корундовом или платиновом стакане при температуре около  $700^\circ C$ . Далее шихта снова перемешивалась и из нее прессовались таблетки, которые обжигались при  $T_{max} \approx 900-910^\circ C$ .

Полученный таким способом керамический материал содержит, как правило, дополнительные примеси (такие как газы  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ), проявляющиеся при термовакуумной обработке. В наших исходных материалах суммарное содержание этих компонент составляло 10 мольных процентов на формульную единицу для исходных образцов, при прессовании которых использовался поливиниловый спирт и 5 mol% для образцов, прессованных без применения спирта. Обычно в литературе, посвященной изучению объемных свойств, роль этих примесей не обсуждается, так как, по-видимому, предполагается, что эти примеси связаны только с границами зерен и межзеренным пространством. Даже если бы это было так, наличие этих примесей существенно мешало бы точному определению содержания кислорода в образце при использовании весового анализа после термовакуумной обработки. Действительно, удаление 1 мольного процента  $H_2O$  или 1 мольного процента  $CO_2$  может быть истолковано как понижение содержания кислорода ( $7 - \delta$ ) на  $-0.01$  и  $-0.03$  соответственно. В результате масс-спектрометрического анализа было установлено: если отжиг производится при температуре до  $700^\circ C$ , то в обоих исследуемых исходных материалах примесь состояла из  $H_2O$  и  $CO_2$ , причем содержание «воды» оказалось примерно одинаковым — 3 мольных процента. В результате при термовакуумной обработке потеря веса за счет удаления  $H_2O$  и  $CO_2$  составляла для сухопрессованных образцов 0.19% и для прессованных со спиртом — 0.49%. Эти изменения могли бы быть приняты за изменения содержания кислорода  $\Delta\delta = -0.09$  и  $-0.22$  соответственно. Для исключения подобного рода ошибок исходные материалы проходили две дополнительные обработки. Первая — термовакуумная, т. е. нагрев до  $750^\circ C$  в вакууме, в ходе которой происходило не только удаление  $H_2O$  и  $CO_2$ , но и кислорода до состава  $7 - \delta = 6.15$ . (Состав определялся иодометрически и разложением водородом при  $1000^\circ C$ ). Этот процесс не преследовал цель полного удаления кислорода. Вторая обработка состояла в восстановлении высокого содержания кислорода путем нагрева в атмосфере кислорода, дополнительно очищенного от паров воды и  $CO_2$  конденсацией и реиспарением при температуре жидкого азота. После этой обработки содержание кислорода по данным иодометрии составляло  $6.93 \pm 0.02$ , а содержание воды и  $CO_2$  не превышало 0.1 мольного процента на формульную единицу (фактически это был предел чувствительности использованной нами аналитической методики).

Обработанный таким образом материал служил исходным для получения кислород-дефицитных образцов. При термовакuumной обработке исходные образцы помещались в предварительно откачанный реактор объемом примерно  $100 \text{ cm}^3$ , соединенный с калиброванным сосудом емкостью около  $1 \text{ l}$ . При нагревании выше  $350^\circ \text{C}$  кислород начинал выделяться из образца. После этого подъем температуры производился ступенчато, только после установления стационарного (равновесного с твердой фазой) давления кислорода, чтобы выделить требуемое количество кислорода и быть уверенным, что распределение кислорода в образце равномерное (при равновесии газ-твердое тело). После этого реактор отключался от калиброванной емкости и температура снижалась до комнатной. После повторного соединения реактора с калиброванной емкостью определялось полное количество выделенного кислорода. Далее проводилось определение потери кислорода образцом другим способом — взвешиванием образца после обработки. Как правило, оба результата для величины  $\delta$  совпадали во втором или даже в третьем знаке после запятой.

В заключение необходимо подчеркнуть, что все приведенные значения  $\delta$  относятся к случаю абсолютно точного стехиометрического соотношения  $\text{Y} : \text{Ba} : \text{Cu} = 1 : 2 : 3$  в образцах. Конкретно для образцов, исследованных в настоящей работе, это соотношение не проверялось, но использование многократно апробированной методики синтеза позволяет предполагать достаточно точное соблюдение этого соотношения.

## 2. Экспериментальное исследование спектров комбинационного рассеяния света

Спектры комбинационного рассеяния (КР) света керамических образцов  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  исследовались на тройном Раман-спектрометре Dilor Z-24 с аргоновым лазером Spectra-Physics ( $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ ,  $P \leq 50 \text{ mW}$  на образце). Измерения проводились при комнатной температуре.

Полученные спектры КР образцов с различным содержанием кислорода приведены на рис. 1, а концентрационные зависимости частот колебаний, определяемых атомами кислорода, — на рис. 2. Спектры КР соединения  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,93}$  (образец с максимальным содержанием кислорода) хорошо совпадают с известными из литературы [4,5]. В частности, в спектральной области колебаний атомов кислорода наблюдаются три относительно интенсивные линии  $\nu_1 \cong 329 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 433 \text{ cm}^{-1}$  и  $\nu_3 = 508 \text{ cm}^{-1}$ . Известно, что эти линии связаны с колебаниями симметрии  $A_g$  и определяются синфазными ( $\nu_1$ ) и антифазными ( $\nu_2$ ) смещениями атомов  $\text{O}_{\text{Cu}}$  по оси  $z$ , а также синфазными колебаниями по оси  $z$  атомов  $\text{O}_{\text{Ba}}$  ( $\nu_3$ ) (см., например, обзор [3]).

В данной статье мы будем использовать обозначения атомов, которые были введены в обзоре [3]: атом кислорода, принадлежащий определенному слою металл-кислород, будет обозначаться как  $\text{O}$  с нижним индексом, указывающим на соответствующий атом металла.

При промежуточных концентрациях кислорода  $\delta$  в спектрах КР наблюдается так называемое одномодовое поведение оптических колебаний: каждому из трех колебаний  $\nu_1 - \nu_3$  в спектрах  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

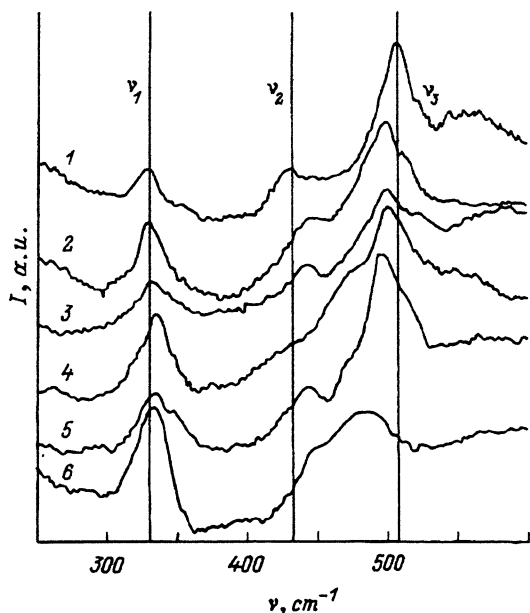


Рис. 1. Спектры КР соединений  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , где  $\delta = 0.07$  (1), 0.16 (2), 0.18 (3), 0.30 (4), 0.36 (5), 0.52 (6), при  $T = 300$  К. Три вертикальными линиями обозначено положение частот  $\nu_1 - \nu_3$  в исходном соединении  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  93.

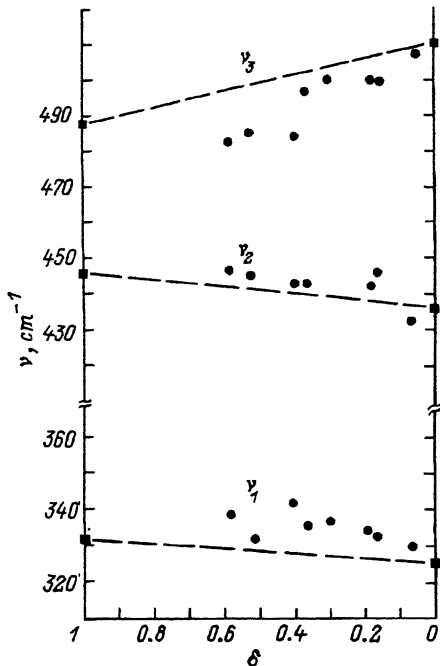


Рис. 2. Концентрационные зависимости частот  $\nu_1 - \nu_3$  в соединениях  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Кружки — экспериментальные данные, квадраты, соединенные штриховыми линиями, — результаты расчета.

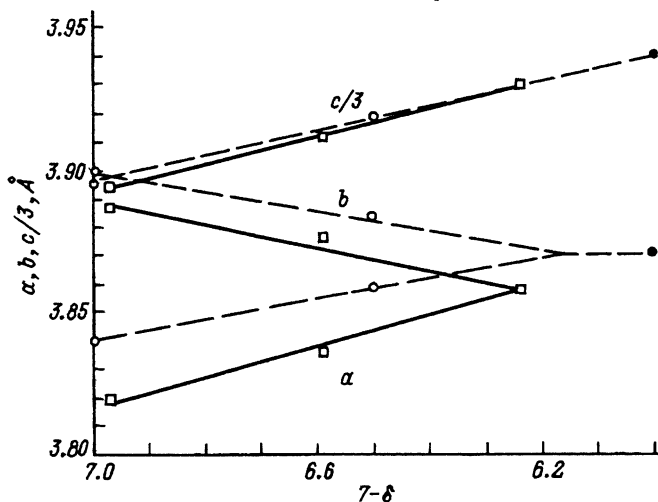


Рис. 3. Зависимость параметров решетки  $a$ ,  $b$  и  $c$  от содержания кислорода.

Квадраты — данные [9] для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.97}$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.59}$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.24}$  (эксперимент), светлые кружки — данные [7] для  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и [8] для  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  (эксперимент), темные кружки — данные для  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  (расчет).

Параметры элементарных ячеек  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  
межатомные расстояния  $z(\text{Cu}-\text{Cu1})$ ,  $z(\text{Gd}-\text{Ba})$  (Å) и  
 $z/c$ -координаты атомов в кристаллах  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

	$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [7]	$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ [8]	$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , расчет
$a$	3.840	3.859	3.872
$b$	3.896	3.885	3.872
$c$	11.696	11.759	11.822
$z(\text{Cu}-\text{Cu1})$	4.131	4.183	4.235
$z(\text{Gd}-\text{Ba})$	3.704	3.662	3.619
$z(\text{Gd})$	0.5	0.5	0.5
$z(\text{Ba})$	0.1833	0.1886	0.1939
$z(\text{Cu})$	0.3532	0.3557	0.3582
$z(\text{O}_{\text{Cu}})$	0.369	0.3744	0.3771
$z(\text{O}'_{\text{Cu}})$	0.377	0.3757	0.3771
$z(\text{O}_{\text{Ba}})$	0.164	0.1563	0.1486
$z(\text{Cu1})$	0	0	0

соответствует лишь одна линия (рис. 1). При этом они проявляют различное концентрационное поведение: с ростом  $\delta$  частоты  $\nu_1$  и  $\nu_2$  возрастают, а частота  $\nu_3$  уменьшается. Аналогичное поведение этих колебаний в спектрах КР соединений (123) при изменениях химического состава (замещения Y редкоземельными атомами R; замена Ba  $\rightarrow$  Sr, Ca; Cu  $\rightarrow$  Al) связывалось с «волнообразной» перестройкой решетки, вызванной этими изменениями, т. е. неоднородной деформацией ее структурных фрагментов (сжатием одних и растяжением других) — [6].

Рассмотрим, как меняются межатомные расстояния в системе  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  при изменении содержания кислорода. Параметры решетки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и координаты атомов для  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [7] и  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  [8] приведены в табл. 1. К сожалению, нам не известны результаты аналогичных структурных исследований для  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , поэтому в табл. 1 для этого соединения представлены параметры, рассчитанные нами с помощью линейной аппроксимации соответствующих значений для  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ . Корректность такого подхода подтверждают результаты, представленные на рис. 3, где приведены значения  $a$ ,  $b$ ,  $c$  для гадолиниевого ряда и трех экспериментально исследованных структур иттриевого ряда  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.97}$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.59}$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.24}$  [9]. Видно, что в случае системы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  концентрационные зависимости постоянных решетки  $a$ ,  $b$  и  $c$  можно описать в линейном приближении.

Проанализируем концентрационные зависимости межатомных расстояний по оси  $z$ , а именно —  $z(\text{Cu}-\text{Cu1})$  и  $z(\text{Ba}-\text{Gd})$ . Из табл. 1 следует, что с уменьшением содержания кислорода величина  $z(\text{Cu}-\text{Cu1})$  увеличивается, а  $z(\text{Ba}-\text{Gd})$  — наоборот, уменьшается. Следовательно, атомы кислорода  $\text{O}_{\text{Ba}}$ , которые расположены между атомами Cu и Cu1 и определяют колебания  $\nu_3$ , попадают в область «растяжения» решетки. Определяющие колебания  $\nu_1$  и  $\nu_2$  атомы  $\text{O}_{\text{Cu}}$  и  $\text{O}'_{\text{Cu}}$  находятся между

плоскостями атомов Y и атомов Ba и расположены в области «сжатия» решетки. Этим и можно качественно объяснить различное концентрационное поведение кислородных мод — уменьшение  $\nu_3$  и возрастание  $\nu_1$  и  $\nu_2$  с увеличением дефицита кислорода  $\delta$ .

### 3. Модель силового поля кристаллических решеток $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Для расчета динамических свойств кристаллических решеток  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  была использована программа CRYME<sup>[10]</sup>, ранее применявшаяся нами для описания динамических свойств со-

Таблица 2

Силовые константы и структурные параметры кристаллов  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  (расчет трехмерной решетки и приближение изолированных слоев)

Атомы, определяющие взаимодействие	$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$			$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$		
	Длина (Å) или угол (deg)	Константа*		Длина (Å) или угол (deg)	Константа*	
		Кристалл	Слой		Кристалл	Слой
$S_1$ Cu1-O <sub>Ba</sub>	1.918	1.5	0	1.757	2.3	0.
$S_2$ Cu-O <sub>Cu</sub>	1.940	1.3	1.3	1.949	1.27	1.27
$S_3$ Cu1-O <sub>Cu1</sub>	1.948	1.27	1.27			
$S_4$ Cu-O' <sub>Cu</sub>	1.957	1.25	1.25	1.949	1.27	1.27
$S_5$ Cu-O <sub>Ba</sub>	2.211	0.9	0	2.478	0.3	0
$S_6$ O <sub>Cu</sub> -Gd	2.422	0.45	0	2.421	0.45	0.
O' <sub>Cu</sub> -Gd	2.456	0.45	0	2.421	0.45	0
$S_7$ Ba-O <sub>Ba</sub>	2.744	0.27	0.27	2.790	0.25	0.25
$S_8$ Ba-O <sub>Cu1</sub>	2.875	0.23	0			
$S_9$ O <sub>Cu</sub> -O <sub>Cu</sub>	2.877	0.2	0	2.906	0.2	0
O' <sub>Cu</sub> -O' <sub>Cu</sub>	3.064	0.2	0	2.906	0.2	0
$S_{10}$ Ba-O' <sub>Cu</sub>	2.902	0.22	0	2.905	0.22	0
$S_{11}$ Ba-O <sub>Cu</sub>	2.991	0.2	0	2.905	0.22	0
$S_{12}$ Gd-Cu	3.231	0.1	0	3.210	0.1	0
$S_{13}$ Ba-Cu1	3.473	0.2	0	3.571	0.2	0
$S_{14}$ Ba-Ba	3.840	0.1	0.1	3.872	0.1	0.1
Ba-Ba	3.896	0.1	0.1	3.872	0.1	0.1
$S_{15}$ Cu1-Cu1	3.840	0.1	0.1	3.872	0.1	0.1
Cu1-Cu1	3.896	0.1	0.1	3.872	0.1	0.1
$B_1$ O <sub>Cu</sub> -Cu-O' <sub>Cu</sub>	89.2	0.45	0.45	89.2	0.45	0.45
$B_2$ O <sub>Ba</sub> -Cu1-O <sub>Cu1</sub>	90.0	0.45	0			
$B_3$ O <sub>Ba</sub> -Cu-O' <sub>Cu</sub>	95.5	0.15	0	96.6	0.25	0
O <sub>Ba</sub> -Cu-O <sub>Cu</sub>	98.3	0.15	0	96.6	0.25	0
$H_1$ O <sub>Ba</sub> -Cu1/Cu1-O <sub>Ba</sub>		-0.05	0		-0.4	0
$H_2$ O <sub>Cu</sub> -Gd/Gd-O <sub>Cu</sub>		0.13	0		0.14	0

\* Константы  $S_i$ ,  $H_i$  измеряются в  $\text{мдн}/\text{Å}$ , а  $B_i$  — в  $\text{мдн}\cdot\text{Å}$ .

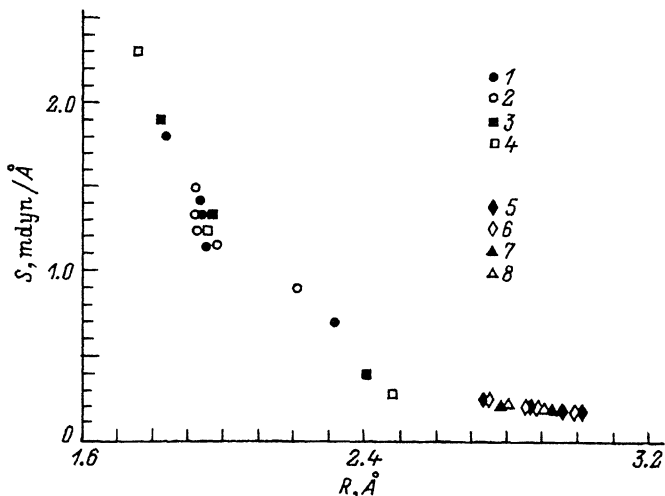


Рис. 4. Зависимость величин силовых констант  $S(\text{Cu}-\text{O})$  (1-4) и  $S(\text{Ba}-\text{O})$  (5-8) от межатомного расстояния в соединениях  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [1] (1, 5),  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  [2] (3, 7),  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (2, 6) и  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  (4, 8).

единений  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [1] и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  [2]. Формульный аппарат, положенный в основу этой программы, частично приведен в работе [2]. В рамках предложенной в [1,2] модели потенциальной функции соединений  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , которая содержит относительно небольшое число подгоночных параметров, удалось с хорошей точностью воспроизвести значительно большее число экспериментальных данных, включая значения оптических частот в центре ЗБ и их зависимости от состава, а также величины упругих постоянных  $C_{ik}$  и необычное поведение кристаллической решетки (123) в условиях гидростатического давления.

Потенциальные функции кристаллов  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , так же как и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , описывались однотипно в приближении валентно-силового поля общего вида. Набор силовых констант, приведенный в табл. 2, включал константы  $S_i$ , описывающие диагональные двухцентровые взаимодействия на расстояниях не более  $3.9 \text{ \AA}$ , константы  $B_i$ , описывающие диагональные трехцентровые взаимодействия (в нашем случае — жесткости углов  $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$ ) и две недиагональные константы  $H_i$ , описывающие динамическое взаимодействие связей, имеющих общий атом.

При определении значений силовых констант принимались во внимание два обстоятельства. Во-первых, соответствие расчетных значений частот в центре ЗБ экспериментально измеренным (рис. 2) и, во-вторых, учет зависимостей силовых констант  $S(\text{Cu}-\text{O})$  и  $S(\text{Ba}-\text{O})$  от расстояния, полученных ранее для системы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [2]. Эти зависимости представлены на рис. 4. Видно, что значения силовых констант для всех четырех соединений  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ,  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , укладываются на общие кривые эмпирических зависимостей величин  $S(\text{Cu}-\text{O})$  и  $S(\text{Ba}-\text{O})$  от расстояния. Следовательно, оба набора силовых констант являются самосогласованными, и число независимых подгоночных параметров следует считать существенно меньшим числа силовых констант, приведенных в табл. 2.

#### 4. Внутрислоевые и межслоевые оптические моды кристаллических решеток $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-6}$

На основании подробного анализа фононного спектра слоистых перовскито-подобных соединений было показано [1-3], что для кристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (симметрия  $D_{2h}^1$ ) набор колебаний в центре ЗБ имеет вид

$$\begin{aligned} \Gamma &= 3\Gamma_{\text{ac}} + 15\Gamma_{\text{inter}} + 21\Gamma_{\text{intra}} = \\ &= [B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}]_{\text{ac}} + \\ &+ [2A_g + 2B_{2g} + 2B_{3g} + 3B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u}]_{\text{inter}} + \\ &+ [3A_g + 3B_{2g} + 3B_{3g} + 4B_{1u} + 4B_{2u} + 4B_{3u}]_{\text{intra}}. \end{aligned} \quad (2)$$

Соответствующее выражение для кристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  (симметрия  $D_{4h}^1$ ) представимо в виде:

$$\begin{aligned} \Gamma &= 3\Gamma_{\text{ac}} + 15\Gamma_{\text{inter}} + 18\Gamma_{\text{intra}} = \\ &= [A_{2u} + E_u]_{\text{ac}} + [2A_{1g} + 2E_g + 3A_{2u} + 3E_u]_{\text{inter}} + \\ &+ [2A_{1g} + B_{1g} + 3E_g + 2A_{2u} + B_{2u} + 3E_u]_{\text{intra}}. \end{aligned} \quad (3)$$

Сопоставим эти соотношения с результатами наших расчетов, которые приведены в табл. 3 для  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и в табл. 4 для  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ . При этом будем уделять особое внимание формам колебаний (т. е. векторам смещений атомов) в точке  $\Gamma$  и дисперсии ветвей по направлению  $\Gamma - Z$ , перпендикулярному плоскости слоев.

Наиболее наглядным и простым является анализ колебаний симметрии  $E_g$  и  $E_u$  в кристалле  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ . В этом случае смещения атомов происходят по осям  $x$  либо  $y$ , т. е. в плоскости самих слоев, что и определяет ярко выраженный слоевой характер этих колебаний. Для примера рассмотрим пять колебаний симметрии  $E_g$ , которые, согласно формуле (3), должны разделяться на два межслоевых и три внутрислоевых. Из табл. 4 видно, что две низкочастотные моды  $64 \text{ cm}^{-1}$  и  $104 \text{ cm}^{-1}$  действительно определяются относительными смещениями слоев  $\text{BaO}_{\text{Ba}}$  и  $\text{CuO}_{\text{Cu}}\text{O}'_{\text{Cu}}$  как целых (т. е. атомы в слое смещаются синфазно и имеют близкие амплитуды). Кроме того, эти колебания обладают заметной дисперсией по направлению  $\Gamma - Z$ . Таким образом, они являются межслоевыми модами.

Три высокочастотные  $E_g$ -моды ( $256, 342$  и  $581 \text{ cm}^{-1}$ ) имеют совсем другой характер. Они определяются смещениями не целых слоев, а отдельных атомов кислорода, принадлежащих какому-то одному слою. Дисперсия у этих колебательных ветвей по направлению  $\Gamma - Z$  отсутствует. Такие колебания относятся к внутрислоевым.

Еще одним важным критерием при разделении оптических мод на  $\Gamma_{\text{inter}}$  и  $\Gamma_{\text{intra}}$  являются результаты расчета колебательных спектров в приближении изолированных слоев. При этом все силовые константы, описывающие межслоевые взаимодействия, приравниваются к нулю, а силовые константы, описывающие внутрислоевые взаимодействия, не изменяются (столбцы «слой» в табл. 2). Результаты, полученные с использованием такой модели потенциальной функции, приведены



Расчетные значения частот ( $\text{см}^{-1}$ ) в  $\Gamma(0, 0, 0)$ ,  $Z(0, 0, 1/2)$ ,  $Y(0, 1/2, 0)$ ,  $M(1/2, 1/2, 0)$  — точках ЗБ и компоненты смещений\* атомов в  $\Gamma$ -точке ЗБ для кристаллов  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , а также результаты расчета частот в пределе невзаимодействующих слоев

Кристалл				Слой	Смещение атомов в $\Gamma$ -точке ЗБ кристалла
$\Gamma$	$Z$	$Y$	$M$		
1	2	3	4	5	6
<i>A<sub>g</sub></i>					
110	113	128	114	0	$6^z\text{Ba} + (1^z\text{Cu} + 1^z\text{O}_{\text{Cu}} + 1^z\text{O}'_{\text{Cu}})$
153	155	284	254	0	$4^z\text{O}_{\text{Ba}} + (9^z\text{Cu} + 1^z\text{O}_{\text{Cu}})$
325	325	330	336	60	$13^z\text{O}_{\text{Cu}} - 12^z\text{O}'_{\text{Cu}}$
436	436	486	508	94	$12^z\text{O}_{\text{Cu}} + 13^z\text{O}'_{\text{Cu}} - 1^z\text{O}_{\text{Ba}}$
510	510	509	514	29	$17^z\text{O}_{\text{Ba}} - 2^z\text{Cu}$
<i>B<sub>2g</sub></i>					
77	90	118	97	0	$(5^x\text{Ba} + 5^x\text{O}_{\text{Ba}}) + (4^x\text{Cu} + 4^x\text{O}_{\text{Cu}} + 3^x\text{O}'_{\text{Cu}})$
104	98	118	221	0	$(3^x\text{Ba} + 3^x\text{O}_{\text{Ba}}) - (6^x\text{Cu} + 7^x\text{O}_{\text{Cu}} + 3^x\text{O}'_{\text{Cu}})$
263	263	250	259	250	$17^x\text{O}_{\text{Ba}} - 2^x\text{Ba} - 1^x\text{O}'_{\text{Cu}}$
340	340	334	372	241	$17^x\text{O}'_{\text{Cu}} - 3^x\text{O}_{\text{Cu}} - 1^x\text{Cu}$
585	585	585	575	584	$16^x\text{O}_{\text{Cu}} - 4^x\text{Cu} + 1^x\text{O}'_{\text{Cu}}$
<i>B<sub>3g</sub></i>					
77	87	96	108	0	$(5^y\text{Ba} + 4^y\text{O}_{\text{Ba}}) + (4^y\text{Cu} + 3^y\text{O}_{\text{Cu}} + 4^y\text{O}'_{\text{Cu}})$
102	99	128	117	0	$(3^y\text{Ba} + 2^y\text{O}_{\text{Ba}}) - (7^y\text{Cu} + 4^y\text{O}_{\text{Cu}} + 7^y\text{O}'_{\text{Cu}})$
308	308	274	300	254	$17^y\text{O}_{\text{Ba}} - 1^y\text{Ba} - 2^y\text{O}_{\text{Cu}}$
342	342	368	406	245	$17^y\text{O}_{\text{Cu}} - 3^y\text{O}'_{\text{Cu}} - 1^y\text{Cu} + 1^y\text{O}_{\text{Ba}}$
577	577	575	521	576	$16^y\text{O}'_{\text{Cu}} - 4^y\text{Cu} + 1^y\text{O}_{\text{Cu}}$
<i>B<sub>1u</sub></i>					
102	66	101	113	0	$6^z\text{Gd} - (3^z\text{Ba} + 1^z\text{O}_{\text{Ba}}) - 2^z\text{Cu} - 3^z\text{O}_{\text{Cu}1} +$ $+ (2^z\text{O}_{\text{Cu}} + 2^z\text{O}'_{\text{Cu}})$
128	126	234	230	0	$-2^z\text{Gd} - 3^z\text{Ba} + 5^z\text{O}_{\text{Ba}} + 4^z\text{Cu}1 +$ $+ (6^z\text{Cu} - 1^z\text{O}_{\text{Cu}})$
234	239	247	249	0	$1^z\text{Gd} + (8^z\text{Cu}1 + 8^z\text{O}_{\text{Cu}1}) + 5^z\text{O}_{\text{Ba}} - 1^z\text{Ba} -$ $- (4^z\text{Cu} + 6^z\text{O}_{\text{Cu}} + 3^z\text{O}'_{\text{Cu}})$
251	251	259	249	60	$13^z\text{O}_{\text{Cu}} - 12^z\text{O}'_{\text{Cu}} - 1^z\text{Cu} + 1^z\text{Cu}1 + 1^z\text{O}_{\text{Cu}1}$
273	270	262	273	94	$10^z\text{O}_{\text{Cu}} + 12^z\text{O}'_{\text{Cu}} - 2^z\text{Cu} - 2^z\text{Gd} + 3^z\text{Cu}1 +$ $+ 2^z\text{O}_{\text{Cu}1} - 1^z\text{Ba} + 1^z\text{O}_{\text{Ba}}$
337	337	362	310	0	$23^z\text{O}_{\text{Cu}1} - 3^z\text{O}_{\text{Ba}} - 1^z\text{Ba} - 4^z\text{Cu}1 + 1^z\text{Cu}$
576	576	513	513	29	$15^z\text{O}_{\text{Ba}} - 6^z\text{Cu}1 + 1^z\text{O}_{\text{Cu}1} - 1^z\text{Cu}$

\* Приведены округленные до целых значений 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.

1	2	3	4	5	6
$B_{3u}$					
62	37	106	97	0	$4^x \text{Gd} - (3^x \text{Ba} + 3^x \text{O}_{\text{Ba}}) - (5^x \text{CuI} + 4^x \text{O}_{\text{CuI}}) + (4^x \text{Cu} + 4^x \text{O}_{\text{Cu}} + 3^x \text{O}'_{\text{Cu}})$
124	127	114	148	0	$5^x \text{Gd} - (1^x \text{Ba} + 2^x \text{O}_{\text{Ba}}) + (7^x \text{CuI} - 2^x \text{O}_{\text{CuI}}) - (4^x \text{Cu} + 4^x \text{O}_{\text{Cu}})$
128	127	118	218	0	$3^x \text{Gd} - (4^x \text{Cu} + 4^x \text{O}_{\text{Cu}}) + (2^x \text{Ba} + 2^x \text{O}_{\text{Ba}}) - (9^x \text{CuI} + 4^x \text{O}_{\text{CuI}})$
214	214	217	275	0	$24^x \text{O}_{\text{CuI}} - 1^x \text{Ba} - 4^x \text{O}_{\text{Ba}}$
264	264	250	285	250	$16^x \text{O}_{\text{Ba}} - 2^x \text{Ba} - 1^x \text{O}'_{\text{Cu}} + 3^x \text{O}_{\text{CuI}}$
344	344	339	344	241	$17^x \text{O}'_{\text{Cu}} - 2^x \text{O}_{\text{Cu}} - 1^x \text{Cu} - 1^x \text{Gd}$
585	585	585	523	584	$16^x \text{O}_{\text{Cu}} - 4^x \text{Cu} + 1^x \text{O}'_{\text{Cu}}$
$B_{2u}$					
61	37	103	93	0	$4^y \text{Gd} - (4^y \text{CuI} + 4^y \text{O}_{\text{CuI}}) - (3^y \text{Ba} + 3^y \text{O}_{\text{Ba}}) + (4^y \text{Cu} + 3^y \text{O}_{\text{Cu}} + 4^y \text{O}'_{\text{Cu}})$
128	128	155	161	0	$5^y \text{Gd} - 6^y \text{Cu} + 6^y \text{O}'_{\text{Cu}} + 1^y \text{O}_{\text{Cu}}$
152	152	274	248	0	$(9^y \text{CuI} + 10^y \text{O}_{\text{CuI}}) - 3^y \text{Ba} + 1^y \text{O}_{\text{Ba}}$
312	312	323	294	254	$17^y \text{O}_{\text{Ba}} - 1^y \text{Ba} - 2^y \text{CuI} - 3^y \text{O}_{\text{CuI}} - 1^y \text{O}_{\text{Cu}}$
347	347	345	347	245	$17^y \text{O}_{\text{Cu}} - 2^y \text{O}'_{\text{Cu}} - 1^y \text{Cu} - 1^y \text{Gd} + 1^y \text{O}_{\text{Ba}}$
577	577	515	519	576	$16^y \text{O}'_{\text{Cu}} - 4^y \text{Cu} + 1^y \text{O}_{\text{Cu}}$
586	586	519	548	581	$22^y \text{O}_{\text{CuI}} - 6^y \text{CuI} + 1^y \text{O}_{\text{Ba}}$

Таблица 4

Расчетные значения частот ( $\text{cm}^{-1}$ ) в  $\Gamma(0, 0, 0)$ ,  $Z(0, 0, 1/2)$ ,  $Y(0, 1/2, 0)$ ,  $M(1/2, 1/2, 0)$  — точках ЗБ и компоненты смещений\* атомов в  $\Gamma$ -точке ЗБ для кристаллов  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , а также результаты расчета частот в пределе невзаимодействующих слоев

Кристалл				Слой	Смещение атомов в $\Gamma$ -точке ЗБ кристалла
$\Gamma$	$Z$	$Y$	$M$		
1	2	3	4	5	6
$A_{1g}$					
98	104	125	101	0	$6^z \text{Ba} + (1^z \text{Cu} + 1^z \text{O}_{\text{Cu}} + 1^z \text{O}'_{\text{Cu}})$
135	139	240	246	0	$(1^z \text{O}_{\text{Ba}} - 1^z \text{Ba}) + (9^z \text{Cu} + 1^z \text{O}_{\text{Cu}} + 1^z \text{O}'_{\text{Cu}})$
445	445	488	488	85	$12^z \text{O}_{\text{Cu}} + 12^z \text{O}'_{\text{Cu}} - 1^z \text{O}_{\text{Ba}} - 1^z \text{Cu}$
488	488	491	518	66	$18^z \text{O}_{\text{Ba}} - 1^z \text{Cu}$
$B_{1g}$					
331	331	331	292	60	$12^z \text{O}_{\text{Cu}} - 12^z \text{O}'_{\text{Cu}}$

\* Приведены округленные до целых значений 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. Для  $E_g$  и  $E_u$  — колебаний приведены  $x$ -компоненты смещений атомов.

1	2	3	4	5	6
$E_g$					
64	39	104, 88	99, 99	0	$(4^x \text{Ba} + 4^x \text{O}_{\text{Ba}}) + (2^x \text{Cu} + 2^x \text{O}_{\text{Cu}} + 2^x \text{O}'_{\text{Cu}})$
104	100	120, 122	224, 107	0	$(2^x \text{Ba} + 1^x \text{O}_{\text{Ba}}) - (5^x \text{Cu} + 5^x \text{O}_{\text{Cu}} + 2^x \text{O}'_{\text{Cu}})$
256	256	245, 265	251, 278	239	$12^x \text{O}_{\text{Ba}} - 1^x \text{Ba} - 1^x \text{O}'_{\text{Cu}}$
342	342	336, 361	303, 407	243	$12^x \text{O}'_{\text{Cu}} - 2^x \text{O}_{\text{Cu}} - 1^x \text{Cu}$
581	581	581, 517	516, 517	579	$11^x \text{O}_{\text{Cu}} - 3^x \text{Cu} + 1^x \text{O}'_{\text{Cu}}$
$A_{2u}$					
98	68	91	105	0	$6^z \text{Gd} - (3^z \text{Ba} + 2^z \text{O}_{\text{Ba}}) - 1^z \text{Cu} + 1^z \text{O}_{\text{Cu}} +$ $+ 1^z \text{O}'_{\text{Cu}} - 3^z \text{CuI}$
128	125	183	174	0	$3^z \text{Gd} + (3^z \text{Ba} - 4^z \text{O}_{\text{Ba}}) - 4^z \text{CuI} - 6^z \text{Cu}$
176	179	227	224	0	$2^z \text{Gd} + (8^z \text{O}_{\text{Ba}} - 1^z \text{Ba}) + 8^z \text{CuI} -$ $-(4^z \text{Cu} + 2^z \text{O}_{\text{Cu}} + 2^z \text{O}'_{\text{Cu}})$
278	277	279	303	85	$12^z \text{O}_{\text{Cu}} + 12^z \text{O}'_{\text{Cu}} - 2^z \text{Gd} - 1^z \text{Ba} +$ $+ 1^z \text{CuI} - 2^z \text{Cu}$
679	679	679	679	66	$15^z \text{O}_{\text{Ba}} - 7^z \text{CuI}$
$B_{2u}$					
259	259	270	278	60	$12^z \text{O}_{\text{Cu}} - 12^z \text{O}'_{\text{Cu}}$
$E_u$					
65	81	87, 106	97, 97	0	$3^x \text{Gd} - (2^x \text{Ba} + 2^x \text{O}_{\text{Ba}}) - 4^x \text{CuI} +$ $+(2^x \text{Cu} + 2^x \text{O}_{\text{Cu}} + 2^x \text{O}'_{\text{Cu}})$
124	126	139, 112	132, 159	0	$3^x \text{Gd} - (1^x \text{Ba} + 2^x \text{O}_{\text{Ba}}) + 6^x \text{CuI} -$ $-(2^x \text{Cu} + 2^x \text{O}_{\text{Cu}})$
129	127	161, 120	159, 246	0	$3^x \text{Gd} - (4^x \text{Cu} + 4^x \text{O}_{\text{Cu}}) +$ $+(1^x \text{O}_{\text{Ba}} + 1^x \text{Ba}) - 4^x \text{CuI}$
256	256	285, 245	292, 251	239	$12^x \text{O}_{\text{Ba}} - 1^x \text{Ba} - 1^x \text{O}'_{\text{Cu}}$
347	347	337, 341	344, 344	243	$12^x \text{O}'_{\text{Cu}} - 2^x \text{O}_{\text{Cu}} - 1^x \text{Cu} - 1^x \text{Gd}$
581	581	517, 581	561, 516	579	$11^x \text{O}_{\text{Cu}} - 3^x \text{Cu} + 1^x \text{O}'_{\text{Cu}}$

в столбцах «слой» табл. 3 и 4. Из табл. 4 видно, что частоты двух низкочастотных  $E_g$ -колебаний обратились в нуль (как и должно быть в случае межслоевых мод), а у трех высокочастотных колебаний существенно не изменились, что свидетельствует об их внутрислоевой природе. Полученные результаты для колебаний симметрии  $E_g$  кристаллической решетки  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  показывают, что их разделение на  $2\Gamma_{\text{inter}} + 3\Gamma_{\text{intra}}$  является физически содержательным.

Аналогичный анализ для колебаний симметрии  $E_u$  в кристалле  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  и колебаний  $B_{2g}$ ,  $B_{3g}$ ,  $B_{2u}$ ,  $B_{3u}$  — в кристалле  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  позволяет убедиться, что их разделение на  $\Gamma_{\text{intra}}$  и  $\Gamma_{\text{inter}}$ , согласно формулам (2) и (3), также оправдано.

Рассмотрим теперь колебания атомов по оси  $z$ , т. е. перпендикулярно плоскости слоев. Такие колебания имеют симметрию  $A_g, B_{1u}$  в кристаллах  $GdBa_2Cu_3O_7$  и  $A_{1g}, B_{1g}, A_{2u}$  и  $B_{2u}$  в кристаллах  $GdBa_2Cu_3O_6$ . Что касается высокочастотных колебаний, то они обладают свойствами внутрислоевых мод, причем число таких колебаний каждой симметрии совпадает с полученным на основе симметричного анализа — таблицы 3, 4 и формулы (2), (3). Отличие от обсуждавшихся выше внутрислоевых колебаний атомов по осям  $x, y$  состоит в том, что расчетная величина частот внутрислоевых  $z$ -колебаний существенно изменяется при переходе от кристалла к изолированному слою (столбцы «слой» в табл. 3, 4). Это свидетельствует о том, что соседние слои оказывают заметное влияние на внутрислоевые колебания атомов в направлении, перпендикулярном слоям. В то же время влияние соседних слоев на внутрислоевые колебания атомов в плоскости самих слоев весьма незначительно.

Низкочастотные центрозонные моды обладают следующими специфическими чертами, позволяющими отнести их к межслоевым колебаниям: наличие дисперсии у соответствующих им ветвей по направлению  $\Gamma - Z$ ; обращение в нуль их частот в расчете, выполненном для изолированных слоев; сложная форма колебаний, в каждом из которых со сравнимыми амплитудами участвуют многие атомы. Однако не для всех этих мод можно выделить слои, смещающиеся как целое друг относительно друга.

Приведенные выше результаты позволяют сделать вывод о том, что колебания атомов по осям  $x$  и  $y$ , т. е. в плоскости слоев, являются ярко выраженными внутрислоевыми либо межслоевыми модами и влияние соседних слоев на них невелико. В то же время колебания атомов по оси  $z$ , т. е. перпендикулярно слоям, подвержены влиянию соседних слоев. Эти взаимодействия в той или иной степени нарушают идеальную форму межслоевых колебаний как смещений целых слоев друг относительно друга.

Анализ колебаний и дисперсии ветвей по  $\Gamma - Z$  позволяет утверждать, что наиболее четко межслоевой характер выражен у самых низкочастотных мод, а внутрислоевой — у самых высокочастотных. В среднем диапазоне частот в ряде случаев моды имеют черты и внутри- и межслоевых колебаний.

Отметим различие между выводами, полученными из симметричного анализа (формула (2)) и динамических расчетов (табл. 3). Три высокочастотных колебаний атомов кислорода в цепочках  $Cu10_{Cu1}$  структуры  $GdBa_2Cu_3O_7$ , согласно данным теоретико-группового анализа, имеют симметрию  $B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$  и являются внутрислоевыми модами  $[1,3]$ . Однако из динамических расчетов в слоевом приближении частоты таких колебаний по осям  $z$  и  $x$  обращаются в нуль, что является признаком межслоевого колебания. Таким образом, в рамках обсуждаемых моделей цепочки атомов  $Cu10_{Cu1}$  не могут рассматриваться как отдельный слой.

В остальном и для кристаллов  $GdBa_2Cu_3O_7$ , и для  $GdBa_2Cu_3O_6$  результаты двух независимых методов — симметричного анализа  $[1-3]$  и выполненных в настоящей работе расчетов совпадают. Это подтверждает их объективный характер и эффективность применения слоевого подхода к анализу колебательных спектров перовскитоподобных сверхпроводников и других изоструктурных им соединений.

## 5. Концентрационное поведение колебаний в системе $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Сопоставим теперь результаты расчета с экспериментальными данными и проанализируем концентрационное поведение различных частот, используя их зависимости от силовых постоянных, полученные в рамках рассматриваемой модели потенциальной функции решетки  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Из рис. 2 видно, что вычисленные частоты хорошо описывают экспериментальные значения. В частности, воспроизведено различное концентрационное поведение колебаний  $\nu_1 - \nu_3$ : рост  $\nu_1$  и  $\nu_2$  и уменьшение  $\nu_3$  с увеличением  $\delta$ .

Из расчетов следует, что колебания атомов  $O_{Ba}$  ( $\nu_3$ ) определяется в основном тремя константами —  $S_1(Cu1 - O_{Ba})$ ,  $S_5(Cu - O_{Ba})$  и  $H_1(O_{Ba} - Cu1/Cu1 - O_{Ba})$ . При переходе от  $GdBa_2Cu_3O_7$  к  $GdBa_2Cu_3O_6$  значение  $S_1$  возрастает из-за уменьшения расстояния  $Cu1 - O_{Ba}$ , величина  $S_5$  уменьшается из-за увеличения расстояния  $Cu - O_{Ba}$ , а  $H_1$  возрастает по абсолютной величине, но имеет отрицательное значение (табл. 2). Константа  $H_1$  фактически описывает динамическое взаимодействие слоев  $BaO_{Ba}$  через слой цепочек  $Cu1O_{Cu1}$ . С ростом  $\delta$  при «извлечении» атомов  $O_{Cu1}$  и уменьшении расстояния  $Cu1 - O_{Ba}$  взаимодействие между атомами  $O_{Ba}$  возрастает, что и описывается в модели увеличением абсолютного значения  $H_1$ . Уменьшение частоты  $\nu_1$  при переходе  $GdBa_2Cu_3O_7 \rightarrow GdBa_2Cu_3O_6$  обусловлено уменьшением  $S_5$  (от 0.9 до 0.3) и  $H_1$  (от  $-0.05$  до  $-0.4$ ), которое компенсирует рост  $S_1$  (от 1.5 до 2.3).

Таким образом, расчетная частота синфазных колебаний атомов  $O_{Ba}$  по оси  $z$  при увеличении  $\delta$  уменьшается, что и наблюдается экспериментально в спектрах КР. В то же время частота противофазных колебаний этих же атомов  $O_{Ba}$  по оси  $z$ , согласно расчетам, должна увеличиваться. Эти колебания в  $GdBa_2Cu_3O_7$  имеют симметрию  $B_{1u}$ , а в  $GdBa_2Cu_3O_6$  — симметрию  $A_{2u}$  и активны в инфракрасных спектрах. Такое поведение действительно наблюдалось при исследовании ИК спектров изоморфных соединений  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  [11]. Различие в концентрационном поведении частот четных и нечетных колебаний  $O_{Ba}$  связано с тем, что хотя они в основном определяются одними и теми же константами —  $S_1$ ,  $S_5$  и  $H_1$ , величина  $H_1$  играет роль расщепляющего фактора, так как входит в соответствующие выражения с разными знаками — с плюсом для четного и с минусом для нечетного.

Частоты  $\nu_1$  и  $\nu_2$  колебаний атомов  $O_{Cu}$ ,  $O'_{Cu}$  определяются целым набором констант, а именно —  $S_6$ ,  $S_9$ ,  $S_{10}$ ,  $S_{11}$  и  $H_2$ . Уменьшение межатомных расстояний  $O_{Cu} - Gd$ ,  $O'_{Cu} - Gd$  в  $GdBa_2Cu_3O_6$  по сравнению с  $GdBa_2Cu_3O_7$  обуславливает увеличение ряда констант (табл. 2), что и приводит к соответствующему возрастанию частот  $\nu_1$  и  $\nu_2$ .

Таким образом, в рамках рассматриваемой модели потенциальной функции решетки  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  было описано концентрационное поведение колебаний, обусловленное анизотропной «волнообразной» перестройкой структуры при изменении содержания кислорода.

Совпадение результатов двух независимых подходов (динамических расчетов и симметричного анализа) подтверждает применимость слоевого подхода к описанию фононной подсистемы слоистых перовскито-подобных соединений.

Авторы благодарят Ю.Э.Китаева за обсуждение результатов работы и М.Б.Смирнова за помощь в проведении расчетов.

Работа выполнена в рамках проекта IV-95-02-06132а Российского фонда фундаментальных исследований.

### Список литературы

- [1] Kitaev Yu.E., Limonov M.F., Panfilov A.G., Evarestov R.A., Mirgorodsky A.P. *Phys. Rev. B* **49**, 14, 9933 (1994).
- [2] Лимонов М.Ф., Миргородский А.П. *ЖЭТФ* **106**, 6(12), 1794 (1994).
- [3] Китаев Ю.Э., Лимонов М.Ф., Миргородский А.П., Панфилов А.Г., Эварестов Р.А. *ФТТ* **36**, 4, 865 (1994).
- [4] Cardona M., Liu R., Thomsen C., Bauer M., Genzel L., Konig W., Wittlin A. *Solid State Commun.* **65**, 71 (1988).
- [5] Limonov M.F., Markov Yu.F., Panfilov A.G., Razbirin B.S., Syrnikov P.P., Bush A.A. *Physica C* **191**, 255 (1992).
- [6] Гончарук И.Н., Лимонов М.Ф., Марков Ю.Ф., Новиков А.А., Сырников П.П., Буш А.А. *СФХТ* **4**, 9, 1741 (1991).
- [7] Fernandes A.A.R., Santamaria J., Bud'ko S.L., Nakamura O., Guimpel J., Schuller I.K. *Phys. Rev. B* **44**, 14, 7601 (1991).
- [8] Campa J.A., Gomez de Salazar J.M., Gutierrez-Puebla E., Monge M.A., Rasines I., Ruiz-Valero C. *Phys. Rev. B* **37**, 1, 529 (1988).
- [9] Молчанов В.Н., Мурадян Л.А., Симонов В.И. *Письма в ЖЭТФ* **49**, 4, 222 (1989).
- [10] Смирнов М.Б. *Опт. и спектр.* **65**, 311 (1988).
- [11] Баженов А.В., Тимофеев В.Б. *СФХТ* **3**, 6, 1174 (1990).