# ДИНАМИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ $YBa_2Cu_3O_6$ ПРИ ГИДРОСТАТИЧЕСКОМ СЖАТИИ: ПРЕДСКАЗАНИЕ СТРУКТУРНОГО ПЕРЕХОДА В НЕСОРАЗМЕРНУЮ ФАЗУ

© *М.Ф.Лимонов, А.П.Миргородский**

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
* Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
Российской академии наук,
199155 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 12 апреля 1996 г.)

На основе модели потенциальной функции кристаллической решетки $YBa_2Cu_3O_6$, воспроизводящей динамические свойства при нормальных условиях, исследовано поведение ее дисперсионных ветвей при гидростатическом давлении. Результаты расчета демонстрируют наличие сильного ангармонизма у ряда низкочастотных колебаний внутри зоны Бриллюэна, который проявляется в их мягкомодовом поведении при сжатии решетки. Такой эффект должен приводить к фазовому переходу $YBa_2Cu_3O_6$ из тетрагональной структуры в несоразмерную, определяемую периодом модуляции, который, согласно расчетам, примерно в 5 раз больше векторов трансляции базисной решетки. Анализ этих результатов совместно с ранее полученными для $YBa_2Cu_3O_7$ дает основание полагать, что структурная нестабильность решетки в условиях гидростатического давления является характерным свойством для всего ряда $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($0 \leqslant x \leqslant 1$).

Предрасположенность кристаллических решеток к механической дестабилизации за счет мягкомодового поведения и, как следствие этого, к структурным фазовым переходам (ФП) типа смещения является одним из проявлений сильного фононного ангармонизма. Это свойство обнаруживается во многих перовскитоподобных кристаллах и считается их «семейной» чертой, определяемой скорее особенностями строения решетки, чем характером межатомного взаимодействия.

Есть основания полагать, что перовскитоподобные высокотемпературные сверхпроводники (ПВСП) и родственные им несверхпроводящие соединения в этом отношении не являются исключением. Так, например, одна из простейших структур такого типа — тетрагональная решетка $La_2CuO_4$ — претерпевает ФП в ромбическую фазу [1] за счет конденсации «мягкого» ротационного колебания октаэдров $CuO_6$. Для более сложного соединения $YBa_2Cu_3O_7$ расчеты из первых принципов [2] показывают, что энергия поперечных колебаний атомов линейной цепочки $Cu1O_{Cu1}$ (рис. 1), которая является специфическим структурным фрагментом этого кристалла, содержит большой ангармонический вклад, который обусловливает появление двух минимумов в потенциальном рельефе. Это должно дестабилизировать цепочку относительно ее зигзагообразной деформации и приводить решетку $YBa_2Cu_3O_7$ к ФП. Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов не обнаружили признаков такого ФП в интервале температур 300–20 K [3], однако недавние модельные расчеты [4], поддерживая выводы [2], указывают условия его возникновения при гидростатическом сжатии.

Что касается еще более сложных ППСП висмутового класса $Bi_4(Sr,Ca)_{m+2}Cu_mO_\delta$ ($m = 2, 3, 4, 6$), то для них характерна несоразмерная структурная модуляция [5]. Это позволяет рассматривать такие структуры, как низкосимметричные модификации гипотетических парафаз, не имеющих устойчивой конфигурации при нормальных условиях.

Отметим, что нестабильность решеток ППСП является одной из тем общей дискуссии о роли фононного ангармонизма в механизме сверхпроводимости этих объектов [6–8]. Ангармонизм рассматривают как фактор, способный существенно влиять на величину электрон-фононного взаимодействия и определять высокие значения критической температуры. Однако единого мнения в данном вопросе до сих пор не достигнуто, в частности из-за отсутствия ясного понимания природы ангармонизма, численных оценок и способов его описания в ППСП.

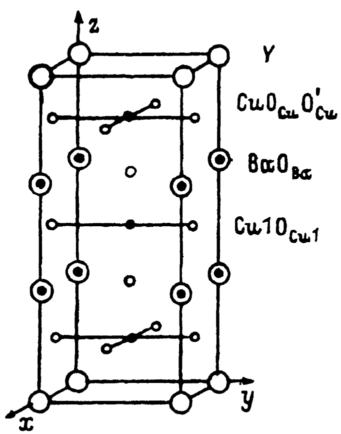

**Рис. 1.** Кристаллическая структура и обозначение атомов в соединениях $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

В связи с этим внимания заслуживает возможность проведения модельных расчетов для оценки ангармонических эффектов в колебательных спектрах ряда соединений $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, в котором крайний член ($x = 0$) является «классическим» высокотемпературным сверхпроводником $YBa_2Cu_3O_7$. Переход $YBa_2Cu_3O_6$–$YBa_2Cu_3O_7$, происходящий за счет изменения содержания кислорода в позиции $O_{Cu1}$ (рис. 1), приводит к появлению в решетке линейной цепочки $Cu1O_{Cu1}$. При этом все остальные структурные фрагменты остаются практически неизменными. Это позволяет рассчитывать на то, что сравнительное рассмотрение обоих объектов в рамках единого модельного подхода позволит глубже понять природу их динамических свойств и, в частности, выяснить, какие из них являются специфическими для решетки $YBa_2Cu_3O_7$, а какие унаследованы от решетки $YBa_2Cu_3O_6$, структура которой состоит из тех же фрагментов, что и лантановые, висмутовые, таллиевые ППСП.

Настоящая работа продолжает начатые в [4] модельные исследования индуцируемых давлением ангармонических эффектов в колебательных спектрах решеток $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ и рассматривает случай $x = 1$.

Есть основания считать, что давление по сравнению с температурой является гораздо более эффективным средством исследования явлений, обусловленных ангармонизмом межатомных сил в кристаллах, в частности процессов структурной дестабилизации решеток.

Вполне доступное в современных экспериментах гидростатическое давление порядка 5 GPa способно вызывать на порядок бо́льшие изменения объема кристалла, чем вариации температуры на несколько сотен градусов. При этом наблюдаемые в изотермических условиях ангармонические эффекты можно рассматривать как следствие изменения только межатомных расстояний в решетке. Это делает интерпретацию и понимание полученных результатов проще, чем в условиях изменения температуры, когда важную роль могут играть изменения тепловых амплитуд атомных колебаний, описание которых в рамках динамической теории вызывает значительные трудности.

## 1. Механическая модель дестабилизации кристалла при гидростатическом сжатии

Согласно концепции Борна [9], частота нормального колебания является мерой механической устойчивости кристалла. Обращение ее в нуль вызывает дестабилизацию решетки и структурный ФП. В рамках теории изменение частоты рассматривают как чисто ангармонический эффект, возникающий при вариации внешних термодинамических параметров: температуры $T$ или давления $P$ [10].

Что касается давления, то характер его влияния на частотный спектр на первый взгляд представляется достаточно очевидным: сжатие кристалла, вызывая уменьшение межатомных расстояний, должно увеличивать межатомные упругие силы, а значит, повышать частоты колебаний, что обычно и наблюдается экспериментально. Это обстоятельство традиционно используется для объяснения понижения температуры сегнетоэлектрических ФП гидростатическим давлением $\Delta T_0/\Delta P < 0$, т. е. стабилизации парафазы [10].

Приведенное ниже модельное рассмотрение имеет целью объяснить природу обратного эффекта ($\Delta T_0/\Delta P > 0$), который характерен для несегнетоэлектрического ФП [10], когда мягкая мода является неполярной. При этом дальнодействующие (диполь-дипольные) силы полностью отсутствуют в уравнении движения атомов [11], и соотношение $\Delta T_0/\Delta P > 0$ (соответствующее дестабилизации высокосимметричной фазы давлением) означает, что близкодействующие возвращающие силы, которые в этом случае однозначно определяют частоту мягкой моды, уменьшаются при сближении атомов.

Поскольку такие силы обусловлены изменением взаимного расположения атомов при колебаниях, их можно связывать с соответствующими деформациями структурных фрагментов решетки (межатомных связей, углов между ними и т. д), совокупность которых образует базис естественных (внутренних) координат $q$ [12], в котором задается потенциальная функция (ПФ) $V(q)$ кристалла. Динамические свойства свободного кристалла ($P = 0$) в рамках такой модели определяются величинами $k = \partial^2 V/\partial q \partial q$ (т. е. упругостями структурных фрагментов и взаимодействиями между ними), набор которых образует матрицу $K$.

Пусть фрагменты решетки являются абсолютно упругими, т. е. матрица $K$ не зависит от сжатия кристалла, что предельно упрощает модель. Под действием гидростатического давления $P$ кристалл претерпевает однородное сжатие $U$, микроскопическая картина которого описывается совокупностью внутренних деформаций, т.е. вектором $q$, определяемым (в линейном приближении) как

$$q = \varkappa P, \tag{1}$$

где $\varkappa \equiv \partial q / \partial P$ — коэффициенты сжимаемости структурных фрагментов [13]. Новое стационарное состояние кристалла, соответствующее давлению $P$, характеризуется наличием статических микроскопических сил (напряжений) $F$, возникающих в структурных фрагментах решетки за счет их деформаций $q$. Величины этих сил с учетом (1) могут быть описаны как

$$F \equiv \partial V / \partial q = kq = k\varkappa P. \tag{2}$$

Условие стационарности означает, что силы $F$, действуя на атомы, взаимно уравновешены

$$\partial V / \partial \alpha = (\partial V / \partial q)(\partial q / \partial \alpha) = F B_\alpha = 0 \tag{3}$$

и, действуя на поверхность кристалла, компенсируют внешнее давление

$$\partial V / \partial U = (\partial V / \partial q)(\partial q / \partial U) = F B_u = P, \tag{4}$$

где $\alpha$ — смещение атома вдоль одной из декартовых осей ($\alpha = x, y, z$), $B_\alpha = \partial q / \partial \alpha$, $B_u = \partial q / \partial U$.

Матрицу атомных силовых постоянных $V_{\alpha\beta} \equiv \partial^2 V / \partial\alpha\partial\beta$, определяющую (с учетом масс атомов) частоты гармонических колебаний, находим, дифференцируя левую часть соотношения (3)

$$V_{\alpha\beta} = \frac{\partial}{\partial \alpha}\left[(\partial V / \partial q)(\partial q / \partial \beta)\right] = \frac{\partial^2 V}{\partial q \partial q}\frac{\partial q}{\partial \alpha}\frac{\partial q}{\partial \beta} + \frac{\partial H}{\partial q}\frac{\partial q^2}{\partial \alpha \partial \beta}. \tag{5}$$

Вводя величины $B_{\alpha\beta} \equiv \partial^2 q / \partial\alpha\partial\beta$, определяемые, как и $B_\alpha$, геометрией решетки, приведем (5) к виду [14]

$$V_{\alpha\beta} = B_\alpha K B_\beta + F B_{\alpha\beta}. \tag{6}$$

Наличие двух слагаемых в правой части (6) соответствует фундаментальному результату динамической теории [15], согласно которому близкодействующий межатомный потенциал решетки независимо от его конкретного вида вносит два вклада в уравнение движения атомов, называемые соответственно радиальным (продольным) и тангенциальным (поперечным). Центральный момент нашего рассмотрения связан с величиной тангенциального вклада, т.е. со вторым членом в правой части уравнений (5), (6). Как видно из (6), (4) и (2), эта величина определяется натяжением $F(P)$, а следовательно, матрица $V_{\alpha\beta}$ является функцией давления [14].

Итак, даже в рамках простейшей (шарики и идеальные пружинки), но физически согласованной (условия (3) и (4)) динамической модели нормальные колебания решетки обладают существенным ангармонизмом, проявляющимся в зависимости их частоты от внешнего давления.

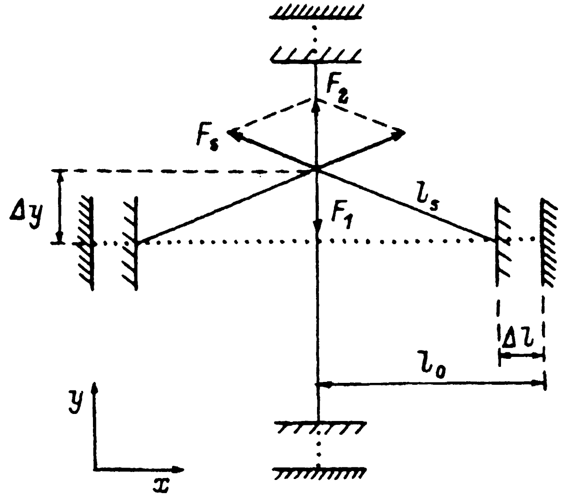


**Рис. 2.** Картина сил, возникающих на атоме при его смещении на величину $\Delta y$ при изотропном сжатии системы.

Пунктирные линии обозначают четыре пружинки в исходном (свободном) состоянии, сплошные — пружины в сжатом на величину $\Delta l$ состоянии.

Этот ангармонизм не может быть «отключен» за счет какой-либо идеализации модели, так как выражения (5), (6) имеют самый общий вид и ни одна модель не может игнорировать условие (4). Поэтому такой ангармонизм является универсальным механическим свойством системы упруго-связанных материальных точек [16].

Важно отметить, что статические силы межатомного отталкивания, возникающие при сжатии решетки, влияют на значения колебательных частот вполне однозначно, а именно понижают их и тем самым дестабилизируют решетку [17].

Чтобы наглядно понять механизм такого эффекта, обратимся к системе, изображенной на рис. 2, которая состоит из материальной точки (атома) и четырех идеальных пружин, ориентированных вдоль декартовых осей $x$ и $y$. Пружины характеризуются коэффициентами Гука $k$ и при отсутствии внешних сил длиной $l_0$. При этих условиях малый сдвиг атома вдоль оси $y$ на расстояние $\Delta y$ вызывает возвращающую силу $F_1 = 2k\Delta y$, так что выражение для атомной силовой постоянной $V_{yy}$ имеет вид $V_{yy} = 2k$.

Пусть в результате внешнего изотропного воздействия пружины сжимаются, и их длина укорачивается на величину $\Delta l$. На пружинах возникают силы отталкивания $F = k\Delta l$, которые взаимно компенсируются при действии на атом вследствие симметрии. Определим значение $V_{yy}$ при таком состоянии системы. Как и прежде, сдвиг атома $\Delta y$ вызывает возвращающую силу $F_1 = 2k\Delta y$ со стороны двух пружин, ориентированных вдоль оси $y$. Пружины, ориентированные вдоль оси $x$, отклоняются и действуют на атом силами отталкивания $F_s$.

$$F_s = k(l_0 - l_s) = k\left(l_0 - \sqrt{(l_0 - \Delta l)^2 + \Delta y^2}\right) \tag{7}$$

(величины которых определяются длинами пружин $l_s$, соответствующими мгновенной геометрии системы (рис. 2)), что приводит к результирующей $F_2$, направленной против силы $F_1$. Таким образом, суммарная сила, действующая на смещенный атом, равна $F_y = F_1 - F_2$. Принимая во внимание (рис. 2), что

$$F_2 = 2k(l_0 - \sqrt{\left(l_0 - \Delta l)^2 + \Delta y^2\right)} \frac{\Delta y}{l_0 - \Delta l}, \tag{8}$$

получаем новое значение $V_{yy}$

$$V_{yy} = \lim_{\Delta y \to 0} \frac{F_y}{\Delta y} = 2k - \frac{2k\Delta l}{l_0 - \Delta l}. \tag{9}$$

Второй член в правой части (9), который включает статические напряжения $F = k\Delta l$ при $y = 0$, есть тангенциальный вклад в $V_{yy}$ (см. (6)). Влияние этого вклада на устойчивость положения центрального атома связано с кинематикой системы. В то время как радиальная часть величины $V_{yy}$ (упругость пружин) определяет силу $F_1$, возвращающую атом в исходное положение, и таким образом обеспечивает устойчивость системы, тангенциальная часть (напряжения пружин) создает силу $F_2$, препятствующую возвращению смещенного атома в это положение, дестабилизируя равновесную (симметричную) конфигурацию системы. Очевидно, при $F_1 > F_2$ система устойчива, а при $F_1 \leqslant F_2$ она дистабилизируется.

Как видно из (9), при $\Delta l_{\rm crit} = \frac{1}{2} l_0$ величина $V_{yy}$ обращается в нуль. При давлении $P$, обеспечивающем условие $\Delta l > \frac{1}{2} l_0$, атом стремится уйти из высокосимметричного положения и перевести систему в менее симметричную конфигурацию, т. е. вызвать ФП.

Если упростить систему на рис. 2, придав ей вид линейной цепочки из двух пружинок (отключив, например, пружинки вдоль $y$), устойчивое положение атома относительно оси $y$ может быть обеспечено только за счет растяжения связей. В сжатом состоянии линейная конфигурация неустойчива. Заметим, что это в равной мере справедливо в отношении плоской конфигурации системы на рис. 2. При ее сжатии положение центрального атома относительно выхода из плоскости $xy$ становится неустойчивым, и система стремится принять пирамидообразную конфигурацию.

Поскольку и линейные, и плоские фрагменты с центральными атомами в особой позиции, как правило, присутствуют в ППСП-структурах, проявляющийся при гидростатическом сжатии механический ангармонизм, рассмотренный выше, является характерной чертой колебаний их решеток.

Однако важно отметить, что описание межатомных связей в виде идеальных пружинок в условиях, когда $\Delta l$ не является малой величиной относительно $l_0$, физически нереалистично. В силу «существенного» ангармонизма межатомных потенциалов величины $k$ должны возрастать при сближении атомов. Таким образом, оба члена в правой части (6) меняются при сжатии кристалла, что соответствует двум типам колебательного ангармонизма существенно разной природы. Первый из них, связанный с радиальным вкладом в величину $V_{\alpha\alpha}$, стабилизирует сжатую решетку, а второй, присущий тангенциальной компоненте

$V_{\alpha\alpha}$, ее дестабилизирует. Как правило, стабилизирующий фактор преобладает, и частоты возрастают при гидростатическом сжатии. Однако, если кинетика атомных движений обеспечивает возможность тангенциальным силам играть доминирующую роль в некоторой нормальной координате, повышение гидростатического давления, увеличивая напряжения $F$, будет понижать частоту соответствующей моды и приводить кристалл к ФП.

Как отмечалось выше, особенности геометрического строения перовскитоподобных структур создают кинематические условия для таких ангармонических эффектов, и данная работа имеет целью получить их численные оценки для решетки $YBa_2Cu_3O_6$.

## 2. Модель потенциальной функции кристаллической решетки $YBa_2Cu_3O_6$ в условиях гидростатического сжатия

В настоящей работе для исследования поведения колебательных спектров $YBa_2Cu_3O_6$ при гидростатическом сжатии использовался подход, применявшийся ранее для моделирования динамических свойств подобных соединений [4,16]. Для расчетов использовалась программа CRYME [18], которая позволяет получать полную информацию о колебаниях в Г-точке зоны Бриллюэна (ЗБ) (симметрия, частота и форма колебаний), о дисперсии колебательных ветвей вдоль произвольного направления ЗБ, определять упругие константы $C_{ik}$, вычислять сжимаемости $\varkappa$ и ряд других характеристик.

При расчете использовались параметры решетки и координаты атомов при нормальных условиях, приведенные в [19] для соединения с близким содержанием кислорода $YBa_2Cu_3O_{6.24}$.

При $P = 0$ напряжения $F$ в решетке считались равными нулю в соответствие с формулой (2), и динамические свойства кристалла определялись только продольной частью $V_{\alpha\beta}$, т.е. матрицей $K$ (см. (6)). Таким образом, расчетная схема включала следующие этапы: a) задание параметров $k$ для решетки $YBa_2Cu_3O_6$ при $P = 0$; b) изменение этих параметров при $P > 0$, т.е. численное описание ангармонизма межатомных потенциалов, определяющего возрастание первого члена в правой части (6) при сжатии решетки; c) определение величин $F$ при $P > 0$ и описание на их основе тангенциальных сил в уравнениях движения, т.е. второго вклада в правой части (6). В рамках этой схемы была использована модель валентно-силового поля кристаллической решетки $YBa_2Cu_3O_6$, предложенная в [20]. В настоящей работе она была незначительно модифицирована, что позволило улучшить описание экспериментальных данных. Набор силовых констант приведен в табл. 1. В модели учитывались диагональные двухцентровые взаимодействия $S_i$ (атом–атом), диагональные трехцентровые взаимодействия $B_i$, определяющие упругости углов, и трехцентровые недиагональные взаимодействия $H_i$, определяющие динамическое взаимодействие двух межатомных связей, имеющих общий атом. Вместе с набором силовых констант из работы [20] в данных расчетах дополнительно рассматривались два слабых взаимодействия: $S_{16}$(Ba–Ba) = 0.1 и $S_{17}$(Cu1–Cu1) = 0.1. Значения остальных констант $S_i$, $B_i$ и $H_i$ при $P = 0$ соответствуют использованным в [20].

Таблица 1

Силовые константы, структурные параметры* и барические зависимости длины связей $dl/dP$** для кристаллической решетки $YBa_2Cu_3O_6$ при гидростатическом давлении

| Силовые константы | $\frac{dl}{dP}$ | $P=0$ Длина или угол | $P=0$ Константы | $P=20$ GPa Длина | $P=20$ GPa Константы | $P=34$ GPa Длина | $P=34$ GPa Константы |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $S_1$ Cu1–$O_{Ba}$ | 48 | 1.822 | 1.90; 0 | 1.726 | 2.98; −0.0858 | 1.659 | 3.88; −0.1454 |
| $S_2$ Cu–$O_{Cu}$ | 58 | 1.944 | 1.30; 0 | 1.831 | 1.90; −0.0878 | 1.747 | 2.72; −0.1489 |
| $S_3$ Cu–$O_{Ba}$ | 158 | 2.411 | 0.40; 0 | 2.095 | 0.95; −0.0518 | 1.874 | 1.61; −0.0878 |
| $S_4$ Y–$O_{Cu}$ | 38 | 2.395 | 0.55; 0 | 2.319 | 0.82; −0.0520 | 2.266 | 1.02; −0.0881 |
| $S_5$ Ba–$O_{Ba}$ | 86 | 2.763 | 0.25; 0 | 2.591 | 0.39; −0.0178 | 2.471 | 0.54; −0.0302 |
| $S_6$ Ba–$O_{Cu}$ | 128 | 2.937 | 0.22; 0 | 2.681 | 0.32; −0.0194 | 2.502 | 0.50; −0.0329 |
| $S_7$ $O_{Cu}$–$O_{Cu}$ | −16 | 2.840 | 0.22; 0 | 2.872 | 0.20; +0.0054 | 2.894 | 0.19; +0.0091 |
| $S_8$ Cu–Y | 82 | 3.196 | 0.10; 0 | 3.032 | 0.16; −0.0050 | 2.918 | 0.20; −0.0085 |
| $S_9$ Cu1–Ba | 139 | 3.544 | 0.20; 0 | 3.266 | 0.26; −0.0156 | 3.072 | 0.30; −0.0263 |
| $S_{10}$ Ba–Ba | 107 | 3.858 | 0.10; 0 | 3.644 | 0.16; −0.0050 | 3.495 | 0.20; −0.0085 |
| $S_{11}$ Cu1–Cu1 | 107 | 3.858 | 0.10; 0 | 3.644 | 0.16; −0.0050 | 3.495 | 0.20; −0.0085 |
| $B_1$ $O_{Cu}$–Cu–$O'_{Cu}$ | | 88.9 | 0.45 | | 0.59 | | 0.69 |
| $B_2$ $O_{Ba}$–Cu–$O_{Cu}$ | | 98.4 | 0.20 | | 0.24 | | 0.27 |
| $H_1$ $S_1$–$S_1$ | | | −0.30 | | −0.36 | | −0.40 |
| $H_2$ $S_6$, $S_7$–$S_6$, $S_7$ | | | 0.14 | | 0.20 | | 0.24 |

* Силовые константы приведены в следующих единицах: $S_i$ — mdyn/Å, $B_i$ — mdyn·Å, $H_i$ — mdyn/Å, расстояния — в Å, углы — в градусах.

** Величины $dl/dP$ приведены в единицах Å/$10^4$ GPa.

Для расчета колебательных спектров $YBa_2Cu_3O_6$ при различных внешних гидростатических давлениях (всего 12 значений в диапазоне $0 < P \leqslant 34$ GPa) определялись новые силовые поля с учетом изменения геометрии решетки (межатомных расстояний) и силовых констант. Изменение длин межатомных расстояний для каждого нового значения $P$ рассчитывалось по формуле $\Delta l = \frac{dl}{dP}\Delta P$ с использованием величин $\frac{dl}{dP}$, вычисленных с помощью программы CRYME [18] (табл. 1).

Изменения значений силовых констант $S_i$ при сжатии решетки определялись на основе их эмпирических зависимостей от межатомных расстояний $S_i(l)$, которые приведены на рис. 3 для $S_{\text{Cu-O}}$, $S_{\text{Y-O}}$, $S_{\text{Ba-O}}$ и $S_{\text{Cu-Y}}$. Эти зависимости были получены из наборов соответствующих констант $S_i$, найденных ранее при расчетах динамических свойств соединений $YBa_2Cu_3O_6$ [20], $YBa_2Cu_3O_7$ [21], $GdBa_2Cu_3O_6$ [22] и $GdBa_2Cu_3O_7$ [23] при $P = 0$. Этому способствовало наличие в указанных соединениях целого ряда химически однотипных связей различной длины. В частности, кристаллические решетки $YBa_2Cu_3O_7$ и $GdBa_2Cu_3O_7$ содержат по пять связей Cu–O, а $YBa_2Cu_3O_6$ и $YBa_2Cu_3O_6$ — по три связи Cu–O различной длины, что позволило получить 16 значений констант $S_{\text{Cu-O}}$ и построить эмпирическую зависимость $S_{\text{Cu-O}}(l)$, приведенную на рис. 3.

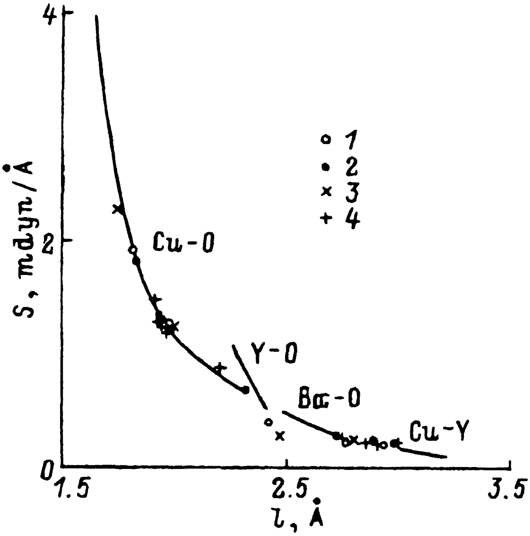


**Рис. 3.** Зависимость величин силовых постоянных $S_{\mathrm{Cu-O}}$, $S_{\mathrm{Y-O}}$, $S_{\mathrm{Ba-O}}$ и $S_{\mathrm{Cu-Y}}$ от межатомного расстояния $l$.

Приведены значения констант: *1* — для $YBa_2Cu_3O_6$ [20], *2* — $YBa_2Cu_3O_7$ [21], *3* — $CdBa_2Cu_3O_6$ [22], *4* — $GdBa_2Cu_3O_7$ [23].

Интересно отметить, что полученные нами кривые $S_i(l)$ для различных пар атомов образуют единую монотонную зависимость двухцентровых силовых постоянных от расстояния $S(l)$ (рис. 3). Возможно, это связано с тем, что основной вклад в величины $S(l)$ имеет общую природу, так как определяется однотипными силами, а именно некулоновским отталкиванием между электронными оболочками атомов.

Величины $F$ для заданного давления $P$ находились по формуле (2).

Таким образом, оба вклада в правой части (6) однозначно определялись для каждого значения $P$ заново, и расчет динамических свойств решетки $YBa_2Cu_3O_6$ при вариации давления носил самосогласованный характер.

## 3. Колебательные спектры кристаллической решетки $YBa_2Cu_3O_6$ при атмосферном давлении

При нормальных условиях соединение $YBa_2Cu_3O_6$ имеет тетрагональную структуру с пространственной группой $D^1_{4h}$. Колебательное представление в центре ЗБ имеет вид

$$\Gamma = 4A_{1g} + B_{1g} + 5E_g + 6A_{2u} + B_{2u} + 7E_u, \tag{10}$$

включая акустические моды симметрии $A_{2u} + E_u$. Оптические колебания делятся на четные относительно центра инверсии (которые могут быть активны только в спектрах комбинационного рассеяния) и нечетные (могут быть активны только в инфракрасных спектрах).

Чтобы получить наиболее полную информацию о колебательном спектре $YBa_2Cu_3O_6$, в настоящей работе были рассчитаны фононные ветви вдоль всех высокосимметричных направлений ЗБ, а имен-

**Таблица 2**

Особые точки и направления в зоне Бриллюэна, симметрия колебаний кристаллической решетки $YBa_2Cu_3O_6$, а также расчетные частоты (в $cm^{-1}$) мягкомодовых колебаний при $P = P_c$

| Обозначения и симметрия особых точек и направлений в зоне Бриллюэна | | Симметрия колебаний | Симметрия акустических мод | Симметрия $E_g$-моды | Симметрия и частота мягких мод | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| $\Gamma$ | $D_{4h}$ | $4A_{1g} + B_{1g} + 5E_g + 6A_{2u} + B_{2u} + 7E_u$ | $A_{2u} + E_u$ | $E_g$ | – | – |
| $\Gamma \to X\,(0,\xi,0)$ | $C_{2v}$ | $12A_1 + 5A_2 + 7B_1 + 12B_2$ | $A_1 + B_1 + B_2$ | $A_2 + B_2$ | – | – |
| $\Gamma \to Z\,(0,0,\xi)$ | $C_{4v}$ | $10A_1 + 2B_1 + 12E$ | $A_1 + E$ | $E$ | – | – |
| $\Gamma \to M\,(\xi,\xi,0)$ | $C_{2v}$ | $11A_1 + 6A_2 + 8B_1 + 11B_2$ | $A_1 + B_1 + B_2$ | $A_2 + B_2$ | $B_2$ | 19 |
| $\Gamma \to R\,(0,\xi,\xi)$ | $C_s$ | $24A' + 12A''$ | $2A' + A''$ | $A' + A''$ | $A'$ | 20 |
| $\Gamma \to A\,(\xi,\xi,\xi)$ | $C_s$ | $22A' + 14A''$ | $2A' + A''$ | $A' + A''$ | $A'$ | 0 |

но $\Gamma(0,0,0) \rightarrow X(0,0.5,0)$, $\Gamma \rightarrow M(0.5,0.5,0)$, $\Gamma \Rightarrow R(0,0.5,0.5)$, $\Gamma \Rightarrow$ $\Rightarrow A(0.5,0.5,0.5)$, $\Gamma \Rightarrow Z(0,0,0.5)$. Обозначения особых точек соответствуют принятым в работе [24]. Подробная информация о симметрии колебаний для ряда особых точек ЗБ решетки $YBa_2Cu_3O_6$ содержится в табл. 2. В первом столбце этой таблицы указаны компоненты волнового вектора **K** для различных направлений в ЗБ. Во втором столбце приведены точечные группы симметрии волновых векторов, в третьем — соответствующие им полные колебательные представления, в четвертом выделены представления, по которым преобразуются колебания акустических ветвей. Информация, представленная в других столбцах этой таблицы, будет обсуждаться далее.

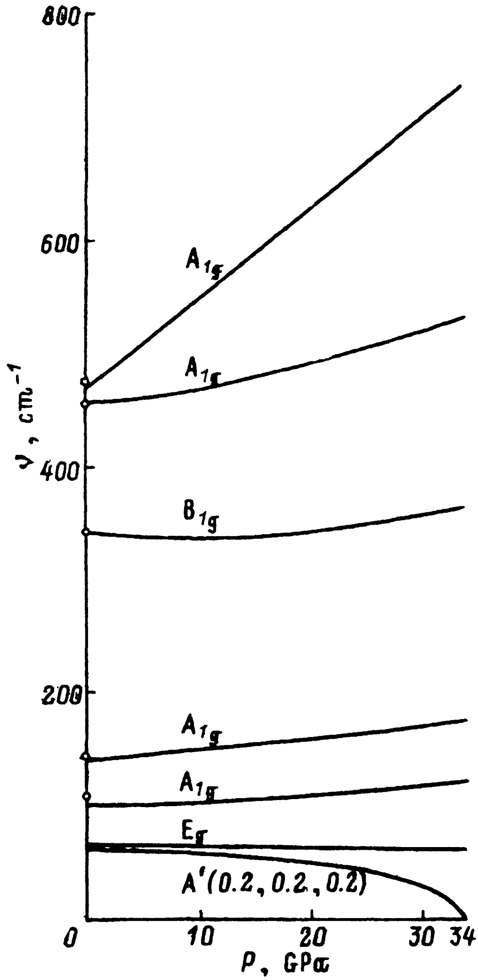


**Рис. 4.** Расчетные барические зависимости колебательных частот кристаллов $YBa_2Cu_3O_6$.

Приведены результаты для колебаний симметрии $A_{1g}$, $B_{1g}$ и $E_g$ (для самой низкочастотной моды) в центре ЗБ, а также для наинизшей моды симметрии $A'$ с волновым вектором $\mathbf{K} = (0.2, 0.2, 0.2)$. Светлые кружки — экспериментальные данные для $A_{1g}$- и $B_{1g}$-мод [25].

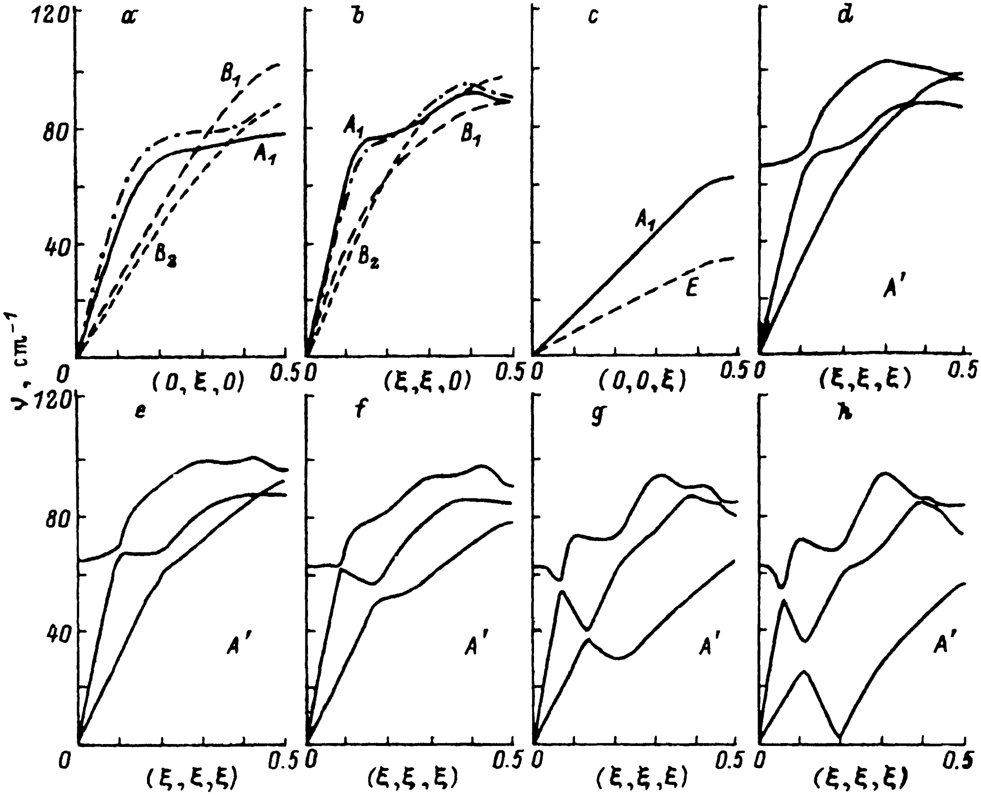


**Рис. 5.** Дисперсия низкочастотных колебательных ветвей в кристаллах $YBa_2Cu_3O_6$.

*a–d* — экспериментальные (штрих-пунктир на частях *a* [27] и *b* [28]) и расчетные дисперсионные кривые при атмосферном давлении. *e–h* — расчетные барические зависимости дисперсионных ветвей вдоль направления $\Gamma(0,0,0) \to A(0.5, 0.5, 0.5)$ для колебаний симметрии $A'$. $P$(GPa): *a–d* — 0, *e* — 10, *f* — 20, *g* — 30, *h* — 34.

В работе [20] проанализированы результаты расчета колебательных спектров $YBa_2Cu_3O_6$ при $P = 0$. Из сопоставления расчетных и экспериментальных данных (спектры КР [25] и ИК-спектры [26]) можно сделать вывод о том, что в рамках рассматриваемой модели силового поля удается достаточно хорошо описать колебательный спектр соединения $YBa_2Cu_3O_6$ в центре ЗБ. На рис. 4 приведены экспериментальные значения пяти частот КР — активных колебаний $4A_{1g} + B_{1g}$, которые были неоднократно исследованы и интерпретация которых не вызывает сомнений. Отметим, что расширение силового поля [20] за счет добавления двух констант $S_{10}$(Ba–Ba) и $S_{11}$(Cu1-Cu1) не повлекло за собой изменения частот и форм колебаний в центре ЗБ (так как эти константы описывают взаимодействия пар атомов, разделенных постоянной решетки), но позволило улучшить воспроизведение дисперсионных ветвей, определенных в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов [27,28].

На рис. 5 представлены расчетные и известные из литературы экспериментальные дисперсионные ветви, соответствующие низкочастотным оптическим и акустическим колебаниям $YBa_2Cu_3O_6$. Дисперсия фононов по направлению $(0, \xi, 0)$ экспериментально исследовалась в работах [27,28]. Согласно их результатам, две акустические ветви демонстрируют обычное монотонное поведение, а третья имеет «ступеньку» в области волновых векторов $0.2 < \xi < 0.35$. Такая особенность дисперсии фононов была воспроизведена в наших расчетах (рис. 5, $a$), причем «ступенькой» обладает акустическая ветвь, имеющая симметрию $A_1$.

Результаты экспериментального изучения дисперсии колебаний с $\mathbf{K} = (\xi, \xi, 0)$ приведены в работе [28]. Из трех акустических ветвей была исследована лишь одна. Она имеет две особенности: перегиб при $\xi \simeq 0.2$ и четко выраженный максимум при $\xi \simeq 0.35$. Расчет хорошо воспроизводит этот экспериментальный факт: акустическая ветвь симметрии $A_1$ имеет именно такую форму (рис. 5,$b$). Две другие ветви ($B_1$ и $B_2$) никаких особенностей не обнаруживают. К сказанному можно добавить, что у родственного соединения $YBa_2Cu_3O_7$ частоты двух таких же акустических ветвей являются монотонными функциями от $\mathbf{K}$ при $0 \leqslant \xi \leqslant 0.5$, а третья имеет аномалию в исследованном для нее диапазоне $0 \leqslant \xi \leqslant 0.15$ [29].

Что касается дисперсии фононов в $YBa_2Cu_3O_6$ вдоль направления $(0, 0, \xi)$, то, согласно расчетам, все три акустические ветви демонстрируют обычное поведение (рис. 5,$c$). В работах [27–29] приводятся экспериментальные результаты только для соединения $YBa_2Cu_3O_7$, у которого ветви имеют монотонные зависимости от $\mathbf{K} = (0, 0, \xi)$.

Особый интерес (см. далее) представляют колебания с волновым вектором $\mathbf{K} = (\xi, \xi, \xi)$, $0 \leqslant \xi \leqslant 0.5$. Результаты их расчета при $P = 0$ приведены на рис. 5,$d$. Нам неизвестны экспериментальные данные о дисперсии колебательных ветвей в этом направлении ЗБ для $YBa_2Cu_3O_6$ (как и для других перовскитоподобных купратных оксидов).

## 4. Динамика кристаллической решетки $YBa_2Cu_3O_6$ при гидростатическом сжатии

Перейдем теперь к результатам расчета колебательных спектров $YBa_2Cu_3O_6$ при $P > 0$. Часть их, содержащая интересующие нас эффекты, представлена на рис. 4, 5.

К сожалению, ни спектры КР, ни ИК-спектры $YBa_2Cu_3O_6$ в условиях гидростатического давления экспериментально не изучались. В случае соединения $YBa_2Cu_3O_7$ в работах [30,31] исследовались барические зависимости частот колебаний симметрии $A_g$ и было установлено, что они возрастают при увеличении давления. Заметим, что этот эффект был описан количественно в расчетах [4] на основе подхода, используемого в данной работе. Согласно результатам настоящей работы, колебания симметрии $A_{1g}$ в структуре $YBa_2Cu_3O_6$ имеют аналогичные барические зависимости (рис. 4). Причем, как и в случае $A_g$-мод в спектрах $YBa_2Cu_3O_7$, с ростом частоты колебания величина $d\nu/dP$ возрастает.

На рис. 4 также представлено поведение самой низкочастотной среди $E_g$-колебаний в центре ЗБ моды с частотой $66\,\mathrm{cm}^{-1}$ при $P = 0$. Симметрия нецентрозонных колебаний, генетически связанных с этой модой, приведена в столбце 5 табл. 2. Согласно расчетам, указанное выше колебание типа $E_g$ определяется синфазными смещениями слоев атомов $BaO_{Ba}$ и $CuO_{Cu}O'_{Cu}$ по оси $x$ или $y$ со следующими амплитудами атомов (в относительных единицах):

$$(5Ba + 5O_{Ba}) + (3Cu + 3O_{Cu} + 2O'_{Cu}). \tag{11}$$

С увеличением давления его частота незначительно понижается и для $P = 34$ GPa составляет $61\,cm^{-1}$. При этом меняется и форма колебания

$$(4Ba + 5O_{Ba}) + (1Cu + 1O_{Cu} + 1O'_{Cu}), \tag{12}$$

из которой следует, что вклад слоя $CuO_{Cu}O'_{Cu}$ уменьшается и колебание преимущественно определяется смещением слоя $BaO_{Ba}$.

Однако наиболее существенные изменения происходят с низкочастотными фононными ветвями вдоль направлений $(\xi, \xi, 0)$, $(0, \xi, \xi)$ и, особенно, вдоль направления $(\xi, \xi, \xi)$, которое характеризуется точечной симметрией $C_s$. Колебания кристаллической решетки $YBa_2Cu_3O_6$ с волновым вектором $(\xi, \xi, \xi)$ внутри ЗБ имеют симметрию $22A' + 14A''$, причем акустические моды относятся к представлениям $2A' + A''$ (табл. 2).

На рис. 5,$e$–$h$ представлены дисперсионные зависимости трех самых низкочастотных колебательных ветвей симметрии $A'$: двух акустических и одной оптической, выходящей из $E_g$-моды. С ростом давления происходит сложная эволюция колебательного спектра. На рис. 4 показана барическая зависимость частоты колебания, принадлежащего наинизшей колебательной ветви $A'$ при фиксированном значении волнового вектора $\mathbf{K} \simeq (0.2, 0.2, 0.2)$. Видно, что это колебание проявляет мягкомодовый характер при сжатии решетки, и его частота обращается в нуль при давлении $P_c \simeq 34$ GPa. Этот факт следует считать признаком ФП с критическим давлением $P_c$. Согласно результатам симметрийного анализа, конденсация моды представления $A'$ в точке ЗБ с координатами $\mathbf{K} = (\xi, \xi, \xi)$, которые не являются кратными величинами обратных векторов решетки, индуцирует ФП из тетрагональной структуры $D^1_{4h}$ в несоразмерную фазу, имеющую симметрию четырехмерной пространственной группы $P^{B2/m}_{\bar{1}\ 1}$ (обозначение приводится в соответствии с классификацией [32]).

Анализируя картину модификации дисперсионных ветвей при разных давлениях (рис. 5), можно сделать вывод о том, что конденсация фонона при $\mathbf{K} \simeq (0.2, 0.2, 0.2)$ индуцируется мягкомодовым поведением участка ветви, имеющего при $P = 0$ форму «ступеньки» и генетически связанного с отмеченной выше низкочастотной центрозонной модой типа $E_g$. На рис. 5,$d$ хорошо видно, что порождаемая этой модой оптическая ветвь $A'$ дважды интерферирует с акустическими ветвями той же симметрии (так называемый эффект непересечения) при $\xi \simeq 0.1$ и $\simeq 0.4$.

Для получения информации о форме конденсирующегося фонона была проведена оценка изменения его частоты при $P \simeq P_c$ в результате последовательного варьирования массы всех атомов кристаллической решетки $YBa_2Cu_3O_6$. Было установлено, что наибольший эффект возникает при «изотопическом» замещении атомов Cu, менее существенный — при замещении атомов Ba, $O_{Ba}$ и Cu1 и совсем незначительный — при замещении атомов Y, $O_{Cu}$ и $O'_{Cu}$. Таким образом, мягкую моду можно рассматривать как результат суперпозиции колебаний трех ветвей симметрии $A'$ — двух акустических и одного оптического колебания слоев $BaO_{Ba}$.

Информация о поведении других низкочастотных колебаний кристаллической решетки $YBa_2Cu_3O_6$ в условиях гидростатического давления представлена в табл. 2. В столбце 6 для каждого из высокосимметричных направлений в ЗБ указана симметрия самой низкочастотной колебательной ветви. Если с увеличением давления колебания из этой ветви проявляют заметное «смягчение», то в столбце 7 приводится частота, соответствующая минимуму этой ветви внутри ЗБ при $P = P_c$. Как видно из табл. 2, значительное уменьшение частоты с ростом давления демонстрируют колебания дисперсионной ветви вдоль направления $(\xi, \xi, 0)$ (симметрия $B_2$, частота $19\,\mathrm{cm}^{-1}$ при $P = P_c$), а также колебания дисперсионной ветви вдоль $(0, \xi, \xi)$ (симметрия $A'$, частота $20\,\mathrm{cm}^{-1}$). Эти две ветви имеют минимумы при $\xi \simeq 0.22$ и 0.25 соответственно.

У колебаний с волновым вектором, принадлежащим другим высокосимметричным направлениям ЗБ — $(\xi, 0, 0) \equiv (0, \xi, 0)$ и $(0, 0, \xi)$ — столь сильные ангармонические эффекты отсутствуют.

## 5. Обсуждение результатов и выводы

Результаты проведенных модельных расчетов, воспроизводя широкий круг динамических свойств решетки $YBa_2Cu_3O_6$, указывают на наличие сильного ангармонизма у нескольких групп ее низкочастотных колебаний, которые принадлежат дисперсионным ветвям, идущим, в частности, вдоль направлений $(\xi, \xi, \xi)$, $(0, \xi, \xi)$, $(\xi, \xi, 0)$. При уменьшении объема кристалла этот ангармонизм проявляется в виде отчетливо выраженного «размягчения» указанных колебаний, принадлежащих области $0.2 \leqslant \xi \leqslant 0.25$. Это продразумевает предрасположенность тетрагональной решетки $YBa_2Cu_3O_6$ к фазовым переходам, приводящим к возникновению несоразмерных низкосимметричных структур, период модуляции которых соответствует примерно четырем — пяти векторам трансляций исходной решетки. Примечательно, что колебания, принадлежащие центру или границам ЗБ, ярко выраженных мягкомодовых свойств не обнаруживают.

Микроскопическим источником обсуждаемых ангармонических эффектов в динамическом аспекте являются межатомные двухцентровые напряжения. Их существенная роль в трансформации колебательного спектра кристалла $YBa_2Cu_3O_6$ при сжатии, по-видимому, связана с кинематическим фактором, определяемым слоистым строением его решетки. Можно предположить, что такие эффекты характерны для слоистых перовскитоподобных сверхпроводящих соединений, в частности для тех, которые имеют несоразмерные структуры.

В связи с этим отметим, что несоразмерные сверхструктуры экспериментально наблюдаются у многокомпонентных перовскитоподобных сверхпроводников на основе висмута [5], гомологический ряд которых можно описать формулой $Bi_4(Sr, Ca)_{m+2}Cu_mO_\delta$, где $m = 2, 3, 4, 6$ [33]. При этом соединения $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ $(m = 4)$ и $Bi_4Sr_4CaCu_3O_{14}$ $(m = 3)$ характеризуются периодом модуляции, который дает приблизительно

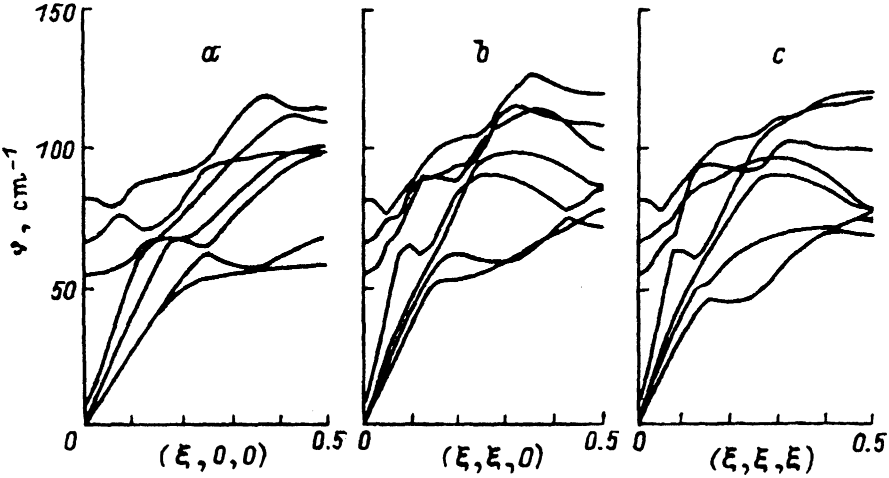


**Рис. 6.** Дисперсия низкочастотных колебательных ветвей в кристаллах $YBa_2Cu_3O_7$ по разным направлениям в ЗБ без разделения колебаний по симметрии (расчет).
Давление $P = 29.6\,\mathrm{GPa}$ близко к критическому значению $P_c$.

пятикратное увеличение объема сверхъячейки по отношению к тетрагональной «базовой» [5]. Именно такой порядок несоразмерной модуляции предсказывают результаты наших расчетов для $YBa_2Cu_3O_6$.

Наиболее близкой к $YBa_2Cu_3O_6$ (в структурном отношении) является решетка $YBa_2Cu_3O_7$. Проверим справедливость сделанных выше предположений путем сравнения свойств, предсказанных для этих двух объектов.

На рис. 6 представлена взятая из работы [4] картина колебательных дисперсионных ветвей $YBa_2Cu_3O_7$, вычисленная при $P \simeq 30\,\mathrm{GPa}$. Сравнивая форму низкочастотных ветвей с волновым вектором $\mathbf{K} = (\xi, \xi, \xi)$ при $P \simeq 30\,\mathrm{GPa}$ в $YBa_2Cu_3O_7$ (рис. 6,*c*) и $YB_2Cu_3O_6$ (рис. 5,*g*), обнаруживаем в обоих случаях минимум при $\xi \simeq 0.2$ у наинизшей дисперсионной ветви. Эти минимумы отсутствуют при $P = 0$ и являются следствием того, что колебания обеих решеток проявляют мягкомодовое поведение в этой области ЗБ.

Поскольку, согласно расчетам, понижение стабильности при $P > 0$, обусловленное колебаниями с $\mathbf{K} \simeq (0.2, 0.2, 0.2)$, характерно и для решетки $YBa_2Cu_3O_6$, и для $YBa_2Cu_3O_7$, такое же свойство должно сохраняться для всего ряда $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ $(0 \leqslant x \leqslant 1)$. Можно ожидать, что при малом содержании кислорода $(x \simeq 1)$ это приведет к ФП, аналогичному предсказанному выше для $YBa_2Cu_3O_6$ при $P \simeq 34\,\mathrm{GPa}$, а при увеличении содержания кислорода, т. е. по мере формирования цепочек $Cu1O_{Cu1}$, более вероятен ФП, определяемый механизмом, который описан в [4] и связан с изломом этих цепочек.

Авторы благодарят Х. Лихтенштерн и М.Б. Смирнова за помощь при проведении расчетов, а В.П. Смирнова за определение симметрии решетки $YBa_2Cu_3O_6$ при $P > P_c$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект IV 95-02-06132*а*).

## Список литературы


[1] B. von Grande, H. Müller-Buschbaum, M. Schweized. Z. Anorg. Allg. Chem. **428**, 120 (1977).
[2] R.E. Cohen, W.E. Pickett, L.L. Boyer, H. Krakauer. Phys. Rev. Lett. **60**, 817 (1987).
[3] N. Pyka, W. Reichardt, L. Pintschovius, S.L. Chaplot, P. Schweiss, A. Erb, G. Müller-Vogt. Phys. Rev. **B48**, 7746 (1993).
[4] М.Ф. Лимонов, А.П. Миргородский. ЖЭТФ **109**, *4* (1996).
[5] Yu.F. Shepelev, A.A. Levin, Yu.I. Smolin, A.A. Bush, B.N. Romanov. Physica **C215**, 371 (1993).
[6] N.M. Plakida, V.L. Aksenov, S.L. Drechsler. Europhys. Lett. **4**, 1309 (1987).
[7] J.R. Hardy, J.W. Flocken. Phys. Rev. Lett. **60**, 2191 (1988).
[8] A. Bussman-Holder, A. Migliori, Z. Fisk, J.L. Sarrao, R.G. Leisure, S.W. Cheong Phys. Rev. Lett. **67**, 512 (1991).
[9] M. Born, H. Kun. Dynamical theory of crystal lattices. Clarendon Press. Oxford (1954).
[10] G.A. Samara, P.S. Percy. In: Solid State Physics Ed. H. Ehernreich, F. Seitz and D. Turnbull. Academic Press. N.-Y. (1981). V. 36.
[11] O.E. Kvjatkovskii. Ferroelectrics **153**, 201 (1994).
[12] А.Н. Лазарев, А.П. Миргородский, И.С. Игнатьев. Колебательные спектры сложных оксидов. Наука. Л. (1975).
[13] A.P. Mirgorodsky, M.-I. Baraton, P.E. Quintard. J. Phys.: Cond. Matter **1**, 10053 (1989).
[14] A.P. Mirgorodsky, M.B. Smirnov, L.Z. Grigorieva. Solid State Commun **73**, 153 (1990).
[15] W. Cochran. CRC Crit. Rev. Sol. Stat. Sci. **2**, 1 (1971).
[16] A.P. Mirgorodsky, M.B. Smirnov, P.E. Quintard, T. Merle-Mejean. Phys. Rev. **B52**, 9111 (1995).
[17] A.P. Mirgorodsky, M.B. Smirnov. J. Phys.: Cond. Mater **5**, 3313 (1993).
[18] M.B. Smirnov, A.P. Mirgorodsky, P.E. Quintard. J. Mol. Struct. **348**, 159 (1995).
[19] В.Н. Молчанов, Л.А. Мурадян, В.И. Симонов. Письма в ЖЭТФ **49**, 222 (1989).
[20] Yu.E. Kitaev, L.V. Laisheva, M.F. Limonov, H. Lichtenstern, A.P. Mirgorodsky, R.A. Evarestov. Physica **C245**, 48 (1995).
[21] Yu.E. Kitaev, M.F. Limonov, A.G. Panfilov, R.A. Evarestov, A.P. Mirgorodsky. Phys. Rev. **B49**, 9966 (1994).
[22] Ю.М. Байков, Л.В. Лайшева, М.Ф. Лимонов, А.П. Миргородский, П.П. Сырников. ФТТ **37**, *12*, 149 (1995).
[23] М.Ф. Лимонов, А.П. Миргородский. ЖЭТФ **106**, 1794 (1994).
[24] S.C. Miller, W.F. Love. Tables of irreducible representations of space groups and corepresentations of magnetic space groups. Pruett Press. Boulder (CO) (1967).
[25] C. Thomsen, M. Cardona, W. Kress, R. Liu, L. Genzel, M. Bauer, E. Schönherr, U. Schröder. Solid State Commun. **65**, 1139 (1988).
[26] А.В. Баженов, В.Б. Тимофеев. СФХТ **3**, 1174 (1990).
[27] W. Reichardt, N. Pyka, L. Pintschovius, B. Hennion, G. Collin. Physica **C162–164**, 464 (1989).
[28] L. Pintschovius, N. Pyka, W. Reichardt, A.Yu. Rumiantsev, N.L. Mitrofanov, A.S. Ivanov, G. Collin, P. Bourges. Physica **C185–189**, 156 (1991).
[29] W. Reichardt, L. Pintschovius, B. Hennion, F. Collin. Supercond. Sci. Technol. **1**, 173 (1988).
[30] В.Д. Кулаковский, О.В. Мисочко, В.Б. Тимофеев, М.И. Еремец, Е.С. Ицкевич, В.В. Стружкин. Письма в ЖЭТФ **47**, 536 (1988).
[31] K. Syassen, M. Hanfland, K. Strossner, M. Holtz, W. Kress, M. Cardona, U. Schroder, J. Prade, A.D. Kulkarni, F.W. de Wette. Physica **C153–155**, 264 (1988).
[32] P.M. Wolff, T. Janssen, A. Janner. Acta Cryst. **A37**, 625 (1981).
[33] А.А. Буш, И.Н. Гончарук, Ю.Э. Китаев, М.Ф. Лимонов, Ю.Ф. Марков, Р.А. Эварестов. ЖЭТФ **102**, *5(11)*, 1587 (1992).