

Y-Ba-Cu-O 초전도체의 불소 도핑효과에 대한 이론적 연구

Theoretical Study of Fluorine Doping Effect

on the Y-Ba-Cu-O Superconductor

최우성* 원광대학교 전자재료공학과 교수
박춘배 원광대학교 전자재료공학과 교수
송민종 홍익대학교 대학원 전기제어공학과
이왕로 원광대학교 대학원 화학과
이기학 원광대학교 화학과 교수

U-Sung Choi Dept. of Electronic Material Eng., Wonkwang Univ.
Choon Bae Park Dept. of Electronic Material Eng., Wonkwang Univ.
Min-Jong Song Dept. of Electrical Control Eng., Hong Ik, Univ., Grad.
Wang Ro Lee Dept. of Chemistry, Wonkwang Univ., Grad.
Kee Hag Lee Dept. of Chemistry, Wonkwang Univ.

Abstract

Using the extended Hückel molecular orbital method in connection with the tight binding model, we have studied electronic structure and related properties of superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ crystals in which O-atoms in regular sites were selectively replaced with F atoms. The calculations are based on the crystal structure of Y-Ba-Cu-O obtained by Beno et al.. We use atomic coordinates that refer to the unrelaxed Y-Ba-Cu-O system. In analogy to the isomerism problem with molecules, we discuss all possible combinations of F-substitutions in O-sites with one, two, and four F atoms. The calculations are carried out within charged clusters model for the analogues of the YBa-free copperoxide. Our results suggest that the electronic structure of the symmetrically F-substituted or F-added compound is closer to that of the oxygen-deficient superconducting compound

than that obtained from unsymmetrical substitution. This applies in particular if O is replaced with in an O(3) site. This suggests that superconductivity is very sensitive to the oxygen content of the CuO_2 layers.

1. 서 론

Y-Ba-Cu-O 초전도체에 있어서 산소의 위치에 불소 원자가 치환¹⁾ 혹은 첨가됨에 따라서 전자 구조와 성질의 변화에 대한 연구는 매우 흥미있는 일이다. 최근에 불소가 치환된 Y-Ba-Cu-O 초전도체에 대해서 많은 실험적 결과들이 보고되었다. (a) $YBa_2Cu_3O_7F$: 90-92K¹⁾; (b) $YBa_2Cu_3O_7F_2$: 155K¹⁾, 159K²⁾, 148.5K³⁾; (c) $YBa_2Cu_3O_7F_3$ 와 $YBa_2Cu_3O_7F_4$: 초전도체가 되지 않음¹⁾; (d) $YBa_2Cu_3O_{7-x}F_z$ (z=0.08-1.11): 90K⁴⁾ (CuO_3 체인에 있는 O(5)의 위치에 첨가); (e) ¹⁹F-NMR 실험: 89K⁵⁾. 만약 불소 원자가 정상적인 격자 위치에 들어가게 된다면, T_c 를 결정하는 중요한 요소인 불소원자의 양과 위치를 결정하는 하는 것은 매우 중요하다. 본 연구에서는 Y-Ba-Cu-O

초전도체에 있어서 산소위치에 불소 원자가 치환되어서 생길 수 있는 가능한 구조에 대해서 확장 Hückel 방법⁶⁾을 사용하여 계산하였다.

II. 본 론

본 연구에서는 $YBa_2Cu_3O_{7-x}F_2$ ($x=0.5, 1, 1.5, 2, 3$) 와 $YBa_2Cu_3O_7F_2$ ($z=0.5, 1$) 계에 대해서 확장 Hückel 방법을 사용하여 계산하였다. 구조는 Beno⁷⁾ 등에 의해서 밝혀진 결정구조를 사용하였으며, 산소 대신에 불소가 치환 됨에 따라서 발생하는 격자이완효과는 무시하고 계산하였다. 그림 1 에서는 $YBa_2Cu_3O_7$ 의 결정구조를 나타내었다. 표 1 에서는 산소위치에 불소가 치환되면서 생길 수 있는 가능한 구조에 따른 화학양론적인 형태를 나타내었다. 여기에서 $F_2[0(a), 0(b)zN]$ 의 표기법을 사용하였으며, s 는 불소원자의 수, a, b 는 치환되거나 첨가되는 위치, z 과 N 은 각각 아래 layer와 Cu(1)을 원점으로 취할때 음의 방향을 의미한다. 그림 2 에서는 Y-Ba-Cu-O 초전도체에 있어서 불소원자가 치환 또는 첨가 됨에 따라서 구리의 원자가 전자의 변화를 나타내었다.

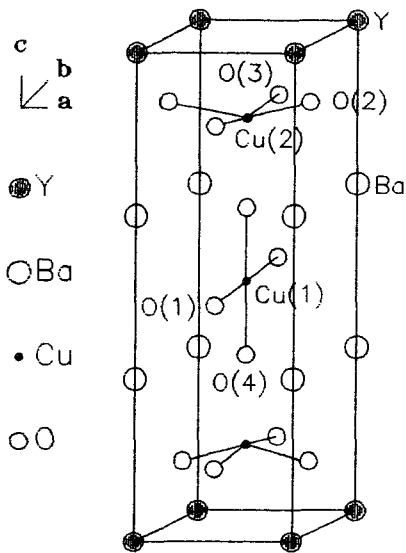


Fig.1 Crystal Structure for Orthorhombic $YBa_2Cu_3O_7$

Table 1. Clusters model, stoichiometric formulae, Substitution-sites and each cluster symbol.

Cluster Model	Stoichiometric Formulae	Substitution site and Model Symbol		
$Cu_3O_{10}F_2$	$YBa_2Cu_3O_6F$	$F_2[0(1), 0(1)]$, 1:		
		$F_2[0(1), 0(2)N]$, 2:		
		$F_2[0(1), 0(3)]$, 3:		
		$F_2[0(1), 0(3)N]$, 4:		
		$F_2[0(2), 0(2)N]$, 5:		
		$F_2[0(2), 0(2)z]$, 7:		
		$F_2[0(2), 0(2)zN]$, 8:		
		$F_2[0(2), 0(3)]$, 9:		
		$F_2[0(2), 0(3)N]$, 10:		
		$F_2[0(3), 0(3)N]$, 13:		
		$F_2[0(3), 0(3)z]$, 14:		
		$F_2[0(3), 0(3)zN]$, 15:		
		$YBa_2Cu_3O_{5.5}F_{1.5}$	$YBa_2Cu_3O_5F_{1.5}$	$F_2[0(1), 0(4)]$, 5:
				$F_2[0(2), 0(4)]$, 11:
				$F_2[0(2), 0(4)N]$, 12:
$F_2[0(3), 0(4)]$, 16:				
$F_2[0(3), 0(4)N]$, 17:				
$F_2[0(4), 0(4)N]$, 18:				
$Cu_3O_{11}F$	$YBa_2Cu_3O_6.5F_{0.5}$			$F_1[0(1)]$, 19:
				$F_1[0(2)]$, 20:
				$F_1[0(3)]$, 21:
				$F_1[0(4)]$, 22:
		$F_1[0(5)]$, 24:		
$Cu_3O_{12}F_2$	$YBa_2Cu_3O_7F$	$F_2[0(5), 0(5)N]$, 23:		
		$F_2[0(5), 0(5)z]$, 24:		
$Cu_3O_8F_4$	$YBa_2Cu_3O_7F_2$	$F_4[0(1), 0(1)N]$, 26:		
		$F_4[0(1), 0(1)z]$, 27:		
		$F_4[0(2), 0(2)N]$, 30:		
		$F_4[0(2), 0(2)z]$, 31:		
		$F_4[0(3), 0(3)N]$, 32:		
		$F_4[0(3), 0(3)z]$, 32:		
		$F_4[0(4), 0(4)N]$, 25:		
		$F_4[0(4), 0(4)z]$, 28:		
		$F_4[0(4), 0(4)N]$, 28:		
		$F_4[0(4), 0(4)z]$, 29:		
$YBa_2Cu_3O_4F_3$	$YBa_2Cu_3O_4F_3$	$F_4[0(1), 0(1)N]$, 25:		
		$F_4[0(4), 0(4)N]$, 25:		
		$F_4[0(4), 0(4)z]$, 28:		
		$F_4[0(4), 0(4)z]$, 28:		
		$F_4[0(4), 0(4)z]$, 29:		

III. 결 론

그림 2 에서는 불소 원자가 Cu_{12} layer [0(2)와 0(3)] 위치에 치환된 (7, 8, 10, 14, 15, 20, 21) 경우와 치환되지 않은 경우(1)와 비교해볼 때 상당히 많은 원자가 전자의 변화를 보여주고 있다. 그러나 CuO_3 체인에 치환 또는 첨가된 (1, 18, 19, 23, 24) 경우는 그렇게 변화가 심하지 않음을 보여주고 있다. 특히 chain에 불소원자가 첨가된(23, 24) 경우는 치환되지 않은 경우(1)와 비교해 볼 때 구리의 원자가 전자가 거의 변하지 않음을 보여주고 있다. 또한, 전체적으로 볼 때

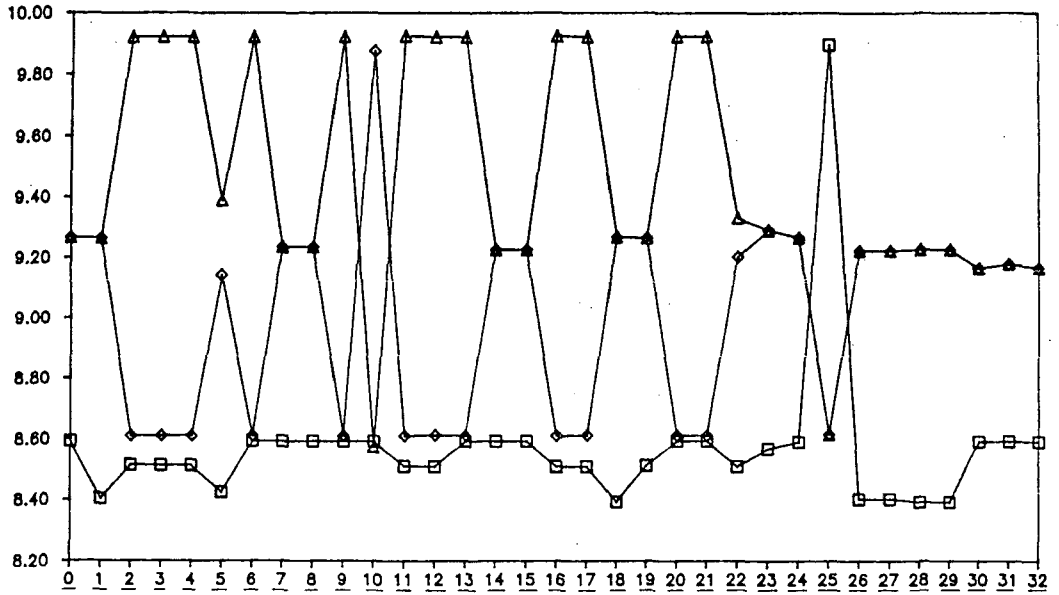


Figure 2. Valence Electron Populations for Cu ions in the Charged Model
Clusters with and without Y and Ba Cations(F-substituted)

대칭적으로 치환된 경우 비대칭적으로 치환된 경우보다는 치환되지 않은 경우(1)와 비교해 볼 때 구리의 원자가 전자의 변화가 심하지 않음을 보여주고 있다. 따라서, Y-Ba-Cu-O 초전도체에 있어서 불소원자가 layer에 치환될 경우 chain에 치환 또는 첨가 되는 경우에 비해선 전자구조와 그와 관련된 성질등이 변하기 쉬울 것으로 생각되며, 특히 chain 위치에 첨가되는 경우 전자구조와 그와 관련된 성질등이 치환되지 않은 Y-Ba-Cu-O의 초전도체와 거의 유사하기 때문에 YBa₂Cu₃O₇의 초전도성에 거의 영향이 없을 것으로 기대된다.

IV. 참고문헌

1. S.T. Ovshinsky, R.T. Young, D.D. Allred, G. DeMaggio, G.A. Van der Leeden, Phys. Rev. Lett. 58, 2579(1987)
2. R.N. Bhargava, S.P. Herko, W.N. Osborne, Phys. Rev. Lett. 59, 1468(1987)
3. X.R. Meng, Y.R. Ren, M.Z. Lin, Q.Y. Tu, Z. J. Lin, L.H. Sang, W.Q. Ding, M.H. Fu, Q. Y. Meng, C.J. Li, X.H. Li, G.L. Qin, M.Y.

Chen, Solid State Comm. 64, 325(1987)

4. A.T. Fiory, S. Martin, L.F. Scheemeyer, R. M. Fleming, A.E. White, J.V. Waszczak, Phys. Rev. B. 38, 7129(1988)
5. P.K. Davies, J.A. Stuart, D. White, C. Lee, P.M. Chaikin, Solid State Comm. 64, 1411(1987)
6. Hoffmann, R., J. Chem. Phys. 39, 1937 (1963)
7. M.A. Beno, L. Soderholm, D.W. Capone II, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, J.D. Grace, I.K. Schuller, C.U. Segre, K. Zhang, Appl. Phys. Lett. 51, 57(1987)