

고온 초전도체 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 와 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 의 전자구조와 성질에 관한 연구

孫萬植 · 河允植 · 白禹鉉[†] · 李起鶴^{*}

경상대학교 자연과학대학 화학과

^{*}원광대학교 자연과학대학 화학과

(1991. 1. 21 접수)

Study on Electronic Structures and Properties in High T_c $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ Superconductors

Man-Shick Son, Hyun-Shick Ha, U-Hyon Paek[†], and Kee-Hag Lee^{*}

Department of Chemistry, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

^{*}Department of Chemistry, Wonkwang University, Iri 570-749, Korea

(Received January 21, 1991)

요 약. 초전도체 이트륨계 계열 중 임계온도 95 K인 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 초전도체(123 system)와 80 K인 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 초전도체(124 system)의 차이점을 확장 Hückel 분자궤도론(EHT)으로 계산하였다. 123계와 124계의 layer와 chain에 대한 하전 Cu-O cluster 모델을 각각 계산한 다음 원자가 전자분포(Valence Electron Population, VEP), 환산 겹침분포(Reduced Overlap Population, ROP) 그리고 알짜 전하(net charge)를 비교하였다. 그 결과 123 및 124계의 layer에 있어서 구리원자의 원자가 전자는 $d_{x^2-y^2}$ 오비탈 보다는 d_{z^2} 오비탈에 더 많이 분포되어 있음을 알 수 있었고, chain에 있어서 구리원자의 원자가 전자는 d_{z^2} 오비탈보다는 $d_{x^2-y^2}$ 오비탈에서 더 많이 분포되어 있음을 알 수 있었다. 123계에 있어서 ROP는 Y 방향의 Cu(1)-O(2)보다 X 방향의 Cu(1)-O(1)가 더 크다는 것을 알 수 있었고, 124계에 있어서 layer의 ROP는 X 방향의 Cu(1)-O(1)보다 Y 방향의 Cu(1)-O(2)가 더 크다는 것을 알 수 있었다. 그러나 123 및 124 계에 있어서 chain의 ROP는 Y 방향의 Cu(2)-O(3)보다 Z 방향의 Cu(2)-O(4)가 더 크다는 것을 알 수 있었다. 123계의 layer에 존재하는 구리의 알짜 전하는 chain에 존재하는 구리의 알짜 전하보다 더 큰 반면 124계의 chain에 존재하는 구리의 알짜 전하는 layer에 존재하는 구리의 알짜 전하보다 더 크다는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT. We calculated a difference between the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductor (123 system) of critical temperature, 95 K and the $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ superconductors (124 system) of critical temperature, 80 K in Y-system superconductors using Extended Hückel Theory (EHT). The valence electron population (VEP), reduced overlap population (ROP) and net charge for the charged cluster models relating to the layer and the chain in 123 and 124 systems were compared. The VEPs of Cu atom in the layer of 123 and 124 systems populated d_{z^2} orbital more than $d_{x^2-y^2}$ orbital, and in the chain of 123 and 124 systems populated d_{z^2} orbital more than $d_{x^2-y^2}$ orbital. The ROP of the Cu(1)-O(1) in the layer of 123 system was larger than the value of the Cu(1)-O(2), but the ROP of the Cu(1)-O(2) in the layer of 124 system was larger than the value of the Cu(1)-O(1). The ROP of Cu(2)-O(4) in the chain of 123 and 124 systems were larger than the value of the Cu(2)-O(3). In 123 system the net charge values of the Cu in the layer was larger than the value of the Cu in the chain. However, in 124 system the net charge value of the Cu in the chain was larger than the value in the layer.

서 론

초전도체는 제로-저항효과(Zero-Resistance Effect), 조셉슨효과(Josephson Effect), 마이너스효과(Meissner Effect)를 가지는 물질을 말한다. 초전도상태는 Fig. 1에서 온도(Temperature, T), 자기장(Magnetic Field, H), 전류밀도(Current Density, J)가 각각 수직축의 임계치(Critical Value)보다 작은 영역에서만 얻어진다. 또한 초전도 응용에 있어서 3개의 임계치 즉 임계온도(Critical Temperature, T_c), 임계자기장(Critical Magnetic Field, H_c), 임계전류밀도(Critical Current Density, J_c)의 값이 클수록 중요하다는 것을 알 수 있다.

세 가지 임계치 중에서 높은 임계온도를 가지는 초전도체에 관심이 집중되었다. 초전도체의 임계온도 상승은 원소, 합금, 화합물, 세라믹 산화물로 발전되었으며, 1911년 네덜란드의 Onnes가 액체 Hg이 임계온도 4 K에서 초전도상태가 나타나는 것을 발견한 것이 초전도체 발견의 시초이다¹. 그 후 화합물 중에서 Nb 화합물인 Nb₃Ge가 초전도성을 나타내는 임계온도는 23 K이며², 그 후 계속 정제현상을 나타내다가, 1986년 스위스 IBM 연구소의 Bednorz와 Müller가 산화물 계통의 임계온도 35 K인 초전도체를 발견하였으며³, 1987년 미국의 Chu가 임계온도 95 K인 초전도체를 발견하였다⁴. 1988년에 일본의 Maeda는 임계온도가 115 K인 초전도체를 발견하였으며⁵, 1988년 2월에는 미국의 Herman 등⁶이 임계온도 125 K인 초전도체를 발견하여 지금에 이르고 있다. 이러한 산화물 계통의 초전도체는 모두 구리 산화물을 형성하고 있다.

구리 산화물 초전도체는 La-Sr-Cu-O(La-계), Y-Ba-Cu-O(Y-계), Bi-Sr-Ca-Cu-O(Bi-계) 그리고 Tl-Ba-Ca-Cu-O(Tl-계)로 구분할 수 있다. 이러한 구리 산화물 초전도체는 상(Phase)에 따라서 임계온도가 달라지는데 그 중에서 La-계, La_{1.85}Mo_{0.15}CuO₄(M : Ba 또는 Sr)의 임계온도는 35 K, Y-계인 YBa₂Cu₃O_{7-x}는 95 K, Bi-계인 Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀는 115 K, 그리고 Tl-계인 Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀는 125 K이다. 이러한 La계와 Bi계 그리고 Tl계의 구리 산화물 초전도체는 Cu-O 결합이 layer에서만 존재하지만 Y계의 초전도체는 layer와 chain에 Cu-O 결합이 존재한다.

Y-계 계열은 YBa₂Cu₃O_{7-x} 초전도체(123계)⁷, YBa₂

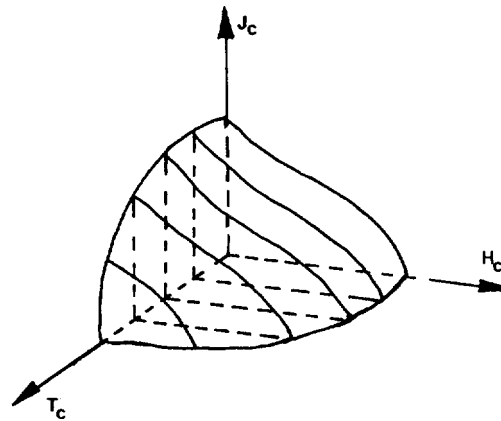


Fig. 1 The T-H-J critical surface of superconductor state.

Cu₄O₈ 초전도체(124계)⁸ 그리고 Y₂Ba₄Cu₇O_{14+x} 초전도체(247계)⁹ 등으로 구분할 수 있다. 이 후부터는 YBa₂Cu₃O_{7-x} 초전도체를 123계, YBa₂Cu₄O₈을 124계, 그리고 Y₂Ba₄Cu₇O_{14+x} 초전도체를 247계라 명명한다. 123계, 124계 그리고 247계의 구조는 모두 사방정계 결정구조(Orthorhombic Crystal Structure)를 이루고 있다. 한편, 123계와 247계에서는 산소원자의 조성이 변화되는 반면 124계에서는 산소(O) 원소의 조성이 항상 일정하다⁸. 123계의 경우 산소조성비의 감소에 따라 초전도성을 상실한다. 산소의 조성이 6.4와 7 사이에서는 초전도체로 되며, 이 때 구조는 사방정계 결정구조를 이룬다. 산소의 조성이 6과 6.4 사이이면 초전도성을 상실하며, 구조는 정방정계 결정구조를 이룬다. 247계의 경우 산소의 조성이 14.30에서 초전도현상이 나타난다⁹. 또한 임계온도도 차이가 나는데, 123계는 95 K이고 124계는 123계와 비슷한 80 K인 반면 247계는 124계의 절반인 40 K의 임계온도를 가진다.

이러한 초전도 성질을 설명하기 위하여 여러 가지 메커니즘이 제안되었는데, Bardeen 등¹⁰은 전자-포논 상호작용(Electron-Phonon Interaction)에 의한 메커니즘(BCS 이론), Tao 등¹¹은 전자-전자교환(Electron-Electron Exchange), Zou 등¹²은 국부모드(Local Mode), Matsuura 등¹³은 국부포논(Local Phonon), Ihara 등¹⁴은 플라즈몬(Plasmon) 또는 엑시톤 메커니즘(Exciton Mechanism), Martin 등¹⁵은 편극도(Polarizability), Little 등¹⁶은 엑시톤 메커니즘

(Exciton Mechanism), Curtiss 등¹⁷은 원자가 요동 (Valence Fluctuation), Anderson 등¹⁸은 Resonating Valence-Boni Theory(RVB theory), 그리고 Whangbo 등¹⁹은 전자-홀-전자 쌍모델(Electron-Hole-Electron Pairing Model) 등을 제안하였다. 이러한 메카니즘 중에서 단지 BCS 이론만이 35 K 이하인 초전도체 물질의 초전도 성질을 설명할 뿐, 그 이상의 임계온도에 대하여 어느 메카니즘도 초전도현상에 대하여 완전한 설명은 어려운 실정이다.

본 연구에서는 Y-계 계열 중에서 123계와 124계의 layer와 chain에 대응하는 하전(charged) Cu-O cluster 모델을 각각 계산하여 전자 구조 및 성질을 이해하고 123계와 124계 사이에서의 layer와 chain에 대한 차이점을 찾고자 한다.

123계와 124계의 하전 Cu-O Cluster 계산은 반경험적 분자 궤도 이론인 확장 Hückel 이론(Extended Hückel Theory, EHT)으로 하였다.

계산 및 결정구조

계산. 본 계산에서 사용된 program은 Anderson의 ASED-MO(Atom Superposition and Electron Delocalization-Molecular Orbital) program이

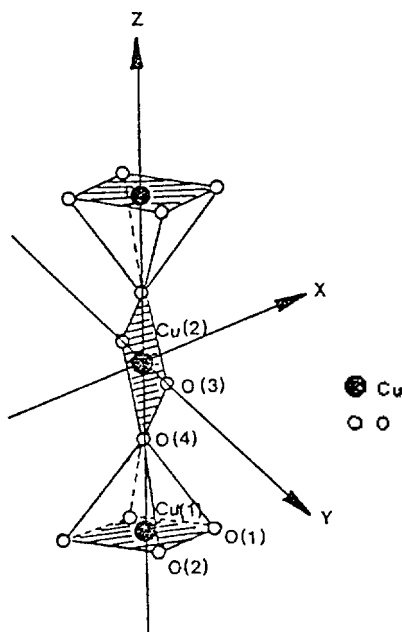


Fig. 2 The calculated model of YBa₂Cu₃O_{7-x}.

며, 모든 계산은 VAX 11-780/VMS을 사용하였다.

본 계산에 사용된 계산 모델은 Fig. 2와 3과 같다.

Fig. 2는 123계에 대한 모델이다. Layer에서는 X축 방향으로 O(1)을 정하고 Y축 방향으로 O(2)를 정했다. 그리고 중심을 Cu(1)에 두었다. Chain에서는 Y축 방향으로 O(3)을 정하고 Z축 방향으로 O(4)를 정했다.

Fig. 3는 124계의 모델이다. Layer에서는 123계와 마찬가지로이며 모서리(edge)에 있는 double chain에서는 Cu(2)를 중심으로 볼 때, Y축 방향으로 O(3)을 정하고 Z축 방향으로 O(4)를 정했다. O(5)는 Cu(2)을 기준으로 보면, Z축 방향이지만 절반이동했을 때는 Y축 방향이 되므로 이를 분리하여 계산하였다.

EHT 계산에서 각각 좌표(Cartesian Coordinate)로 전환에 사용된 위치좌표(Fractional Coordinate)는 Table 1과 2와 같다.

Table 1은 123계에 관한 것인데, 이는 Beno 등⁷이 중성자 회절계를 이용하여 결정한 것을 사용하였으며, Table 2는 124계에 관한 것인데, 이는 Marsh

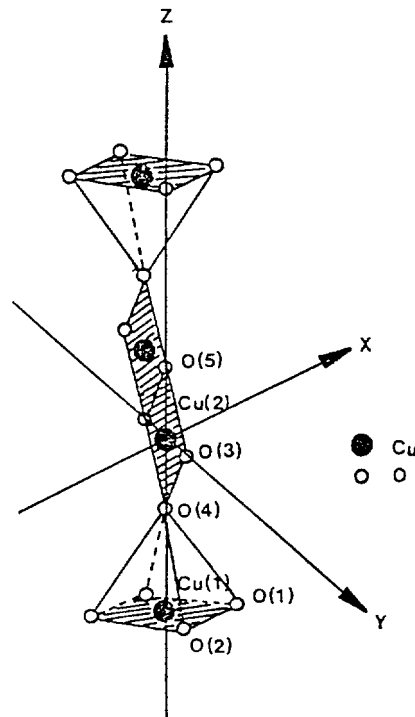


Fig. 3 The calculated model of YBa₂Cu₄O₈.

등⁸이 X-선 회절계를 이용하여 결정된 것을 사용하였다.

123계와 124계의 layer와 chain의 Cu-O cluster 계산에서 사용된 ASDE-MO 파라미터는 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 산소원자, 구리원자의 궤도함수는 원자가 전자에 대한 궤도함수이다. H_{ii} 는 클롱 적분이고 구리와 산소의 궤도함수에 대한 클롱 적분 값은 원자가 상태 이온화에너지(Valence State Ionization Energy, VSIE) 값이다. EXPD1, EXPD2는 contracted d -궤도함수의 지수이고 C_1 , C_2 는 contracted d -궤도함수에서 사용되어지는 계수이다.

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 와 $YBa_2Cu_4O_8$ 에 있어서 이트륨(Y) 원자의 명목전하(nominal charge)는 +3, 바륨(Ba) 원자의 명목전하는 +2, 산소원자의 명목전하는 -2 로써 계산하였다. 그 결과 $YBa_2Cu_3O_7$ 에서 구리의 화학식전하는 2.33이고 $YBa_2Cu_4O_8$ 에서 구리의 화학식 전하는 2.25이다. 그러나 123계와 124계에서 layer와 chain에 각기 대응하는 하전 Cu-O cluster의 전자구조를 비교하고자 Cu의 명목전하 값을 +2를 사용하였다.

123계와 124계의 결정구조. Beno 등⁷이 중성자 회절계를 이용하여 123계의 결정구조를 밝혔다. 그 구조는 사방정계 결정구조이고 공간군(Space Group)은 P_{mmm} 이다. 그와 반면, Marsh 등⁸이 X-선 회절계를 이용하여 124계의 결정구조를 밝혔다. 그 구조는 사방정계 결정구조이고 공간군은 A_{mmm} 이다.

123계의 계통그림(Schematic Drawing)은 Fig. 4와 같다⁹. Fig. 4에서 123계의 구조는 단위세포가 $a=3.8231\text{\AA}$, $b=3.8864\text{\AA}$, $c=11.6807\text{\AA}$ 인 사방정계 결정구조이다. Y-Ba 사이에 Cu-O layer를 형성하고 있으며, Ba-Ba 사이에서는 Cu-O single chain을 형성하고 있다. 123계에서의 Cu-O single chain은 가장자리(corner)에서 형성하고 있다. 또한 Cu-O layer에서는 주름진(furrow)구조를 이루고 있으며, 가장자리에서의 Cu-O single chain은 b 방향으로 선형구조(Linear Structure)를 이루고 있다. 선형 chain을 Y 방향으로 확장하여 보면 산소원자는 2개의 구리원자와 결합하고 있는 것을 볼 수 있다. 123계에서는 산소결함(Defect)을 고찰할 수 있는데, Y layer에서는 산소가 전부 빠진 공동(Cavity)으로 이루어져 있고 chain에서는 X 축

Table 1. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ atomic fractional coordinates⁷ (Space group P_{mmm} , $a=3.8231\text{\AA}$, $b=3.8864\text{\AA}$, $c=11.6807\text{\AA}$)

Atom	X	Y	Z
Y	0.50	0.50	0.50
Ba	0.50	0.50	0.1843
Cu(1)	0.00	0.00	0.3556
Cu(2)	0.00	0.00	0.00
O(1)	0.50	0.00	0.3773
O(2)	0.00	0.50	0.3789
O(3)	0.00	0.50	0.00
O(4)	0.00	0.00	0.1584

Table 2. $YBa_2Cu_4O_8$ atomic fractional coordinates⁸ (Space group A_{mmm} , $a=3.86\text{\AA}$, $b=3.86\text{\AA}$, $c=27.24\text{\AA}$)

Atom	X	Y	Z
Y	0.50	0.50	0.00
Ba	0.50	0.50	0.1347
Cu(1)	0.00	0.00	0.0621
Cu(2)	0.00	0.00	0.2135
O(1)	0.50	0.00	0.0490
O(2)	0.00	0.50	0.0570
O(3)	0.00	0.50	0.2159
O(4)	0.00	0.50	0.1465

Table 3. Atomic parameters used in the calculations

Atom	Orbital	H_{ii} (eV)	EXPD1	EXPD2	C_1	C_2
Cu	4s	-7.726	1.7606			
	4p	-3.940	1.4606			
	3d	-10.700	5.9500	2.1000	0.60157	0.59240
O	2s	-28.480	2.2459			
	2p	-13.620	2.2266			

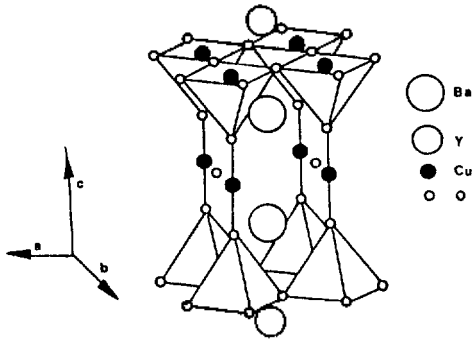


Fig. 4 The schematic drawing of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

방향의 산소가 전부 빠진 공동을 이루고 있다.

124계의 계통 그림은 Fig. 5와 같다⁹. Fig. 5에서 124계의 구조는 단위세포가 $a=3.86\text{\AA}$, $b=3.86\text{\AA}$, $c=27.24\text{\AA}$ 인 사방정계 결정구조이다. Y-Ba 사이에 Cu-O layer를 형성하고 있으며, Ba-Ba 사이에서는 Cu-O double chain을 형성하고 있다. 124계에서의 Cu-O double chain은 123계와 다르게 모서리(edge)에서 Cu-O double chain을 형성하고 있다. Cu-O layer에서는 123계와 마찬가지로 주름진 구조를 이루고 있고 모서리에서의 Cu-O double chain은 123계와 상당히 다른 결정구조를 이루고 있다. 즉, 123계는 가장자리에서 Cu-O single chain을 형성하고 b 방향으로 선형구조를 이루고 있는 반면, 124계에서는 모서리에서 Cu-O double chain을 형성하고 layer와 마찬가지로 주름진 구조를 이루고 있다. 또한 주름진 double chain에서 Y 방향으로 확장하여 보면 123계와 다르게 산소 원자는 3개의 구리원자와 결합하고 있는 것을 알 수 있다. 124계의 산소 결핍은 123계와 같은데, Y layer에서는 산소가 전부 빠진 공동으로 이루어져 있고 chain에서는 X 축 방향의 산소가 전부 빠진 공동을 이루고 있다.

이러한 123 및 124계를 b - c 방향으로 보았을 때 계통 표현(Schematic Representation)은 Fig. 6과 같다⁹. Fig. 6에서 구리원자는 ●로 표시하였고 이트륨원자 그리고 바륨원자는 ○로 표시하였다. 산소원자는 선(line)이 교차하는 점에 위치한다. Fig. 6에서 123계는 c 방향으로 Cu-O-Cu-O-Cu를 이루고 있고 124계는 c 방향으로 Cu-O-Cu-Cu-O-Cu를 이루고 있다. 여기에서 123계는 c 방향으로

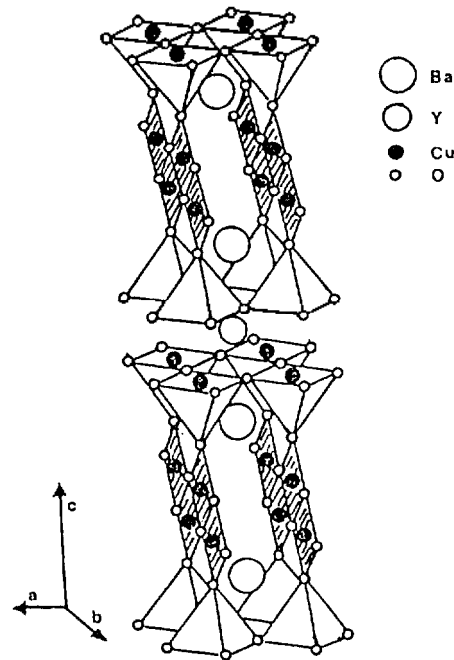


Fig. 5 The schematic drawing of $YBa_2Cu_4O_8$.

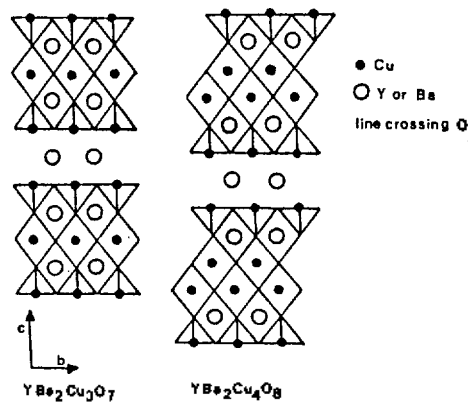


Fig. 6 The schematic representation of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ and $YBa_2Cu_4O_8$.

선형인 반면, 124계는 Cu-O-Cu를 이루고 난 다음 b 방향으로 절반이동($b/2$)한 후, 다시 c 방향으로 Cu-O-Cu를 형성하고 있음을 알 수 있다.

결과 및 고찰

Table 4는 123계와 124계의 layer와 chain에 대한 valence electron population(VEP)을 나타낸 것이다. 산소원자의 오비탈은 s , $p(p_x, p_y, p_z)$ 이며,

구리원자의 오비탈은 s , $p(p_x, p_y, p_z)$, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , $t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$ 로 나타내었다. 산소와 구리원자의 p 오비탈은 p_x, p_y, p_z 오비탈을 전부 더한 값이며, 구리원자의 t_{2g} 오비탈의 값은 d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 오비탈의 값을 전부 더한 값이다.

각계의 layer와 chain에 있어서 VEP를 비교해 보면, 123계와 124계의 layer에서는 $d_{x^2-y^2}$ 오비탈의 VEP가 더 큰데, 이는 $d_{x^2-y^2}$ 오비탈 방향보다 d_{z^2} 오비탈 방향으로 원자가 전자가 상대적으로 더 많이 분포되어 있음을 알 수 있다. 그러나 123계와 124계의 chain에서는 반대의 경향이 나타남을 알 수 있다. 즉 d_{z^2} 오비탈보다 $d_{x^2-y^2}$ 오비탈의 VEP가 더 크다. 이는 d_{z^2} 오비탈 방향보다 $d_{x^2-y^2}$ 오비탈 방향으로 원자가 전자가 상대적으로 더 많이 분포되어 있는 것을 알 수 있다.

Table 5는 123계와 124계의 layer와 chain에 있어서 reduced overlap population(ROP)이다.

Table 5의 ROP에서는 원자간의 거리와 잘 일

치함을 알 수 있다. 123계의 layer에서 Y 방향의 Cu(1)-O(2) 거리가 X 방향의 Cu(1)-O(1) 거리보다 더 크므로 Y 방향의 ROP의 값이 더 작게 나타남을 알 수 있다. 이는 Y 방향보다는 X 방향에서 Cu-O 겹침(Overlap)이 더 크다는 것을 ROP 값으로부터 알 수 있다. 따라서 X 방향의 Cu-O 결합세기는 Y 방향의 Cu-O 결합세기보다 더 강하다는 것을 알 수 있다. 그러나 124계에서는 X 방향의 Cu(1)-O(1)이 Y 방향의 Cu(1)-O(2)보다 더 크므로 X 방향의 ROP의 값이 더 작게 나타남을 알 수 있다. 이는 X 방향 보다는 Y 방향으로 Cu-O 겹침이 더 크다는 것을 ROP 값으로부터 알 수 있다. 따라서 Y 방향의 Cu-O 결합세기는 X 방향의 Cu-O 결합세기보다 더 강하다는 것을 알 수 있다. 그러나 chain에 있어서는 123와 124계 둘다 Y 방향이 Z 방향보다 더 길므로 Y 방향보다 Z 방향에서 Cu-O 겹침이 더 크다는 것을 ROP 값으로부터 알 수 있다. 이것으로부터

Table 4. Valence electron population in the layer and the chain of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ and $YBa_2Cu_4O_8$

				s	p	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}	t_{2g}
Layer	123계	CuO_4^{-6}	Cu(1)	0.223	0.061	1.145	1.940	5.992
			O(1)	1.983	5.920			
			O(2)	1.987	5.925			
	124계	CuO_5^{-8}	Cu(1)	0.212	0.068	1.146	1.950	5.992
			O(1)	1.983	5.923			
			O(2)	1.987	5.929			
			O(4)	2.007	5.983			
	Chain	123계	CuO_4^{-6}	O(1)	0.233	0.062	1.143	1.939
O(1)				1.987	5.926			
O(2)				1.983	5.919			
124계		$Cu_2O_8^{-8}$	Cu(2)	0.211	0.068	1.146	1.947	5.993
			O(1)	1.987	5.929			
			O(2)	1.983	5.922			
			O(4)	2.007	5.983			
Chain		123계	CuO_4^{-6}	O(2)	0.262	0.067	1.768	1.314
	O(3)			1.986	5.926			
	O(4)			1.971	5.912			
	124계	$Cu_2O_8^{-8}$	Cu(2)	0.293	0.041	1.716	1.199	6.000
			O(3)	1.985	5.915			
			O(5)	1.970	5.927			
			O(4)	1.968	5.897			

Table 5. Reduced overlap population in the layer and the chain of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$

			Cu(1)-O(1)	Cu(1)-O(2)	Cu(1)-O(4)	Cu(2)-O(3)	Cu(2)-O(4)	Cu(2)-O(5)
Layer	123계	CuO_4^{-6}	0.069	0.054				
		CuO_5^{-8}	0.063	0.049	-0.016			
	124계	CuO_4^{-6}	0.055	0.069				
		CuO_5^{-8}	0.050	0.062	-0.017			
Chain	123계	CuO_4^{-6}				0.045	0.089	
	124계	$\text{Cu}_2\text{O}_6^{-8}$				0.081	0.123	0.086

Table 6. Net charge in the layer and the chain of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$

			Cu(1)	Cu(2)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)
Layer	123계	CuO_4^{-6}	0.629		-1.902	-1.912			
		CuO_5^{-8}	1.632		-1.905	-1.916		-1.990	
	124계	CuO_4^{-6}	1.630		-1.913	-1.902			
		CuO_5^{-8}	1.634		-1.916	-1.906		-1.990	
Chain	123계	CuO_4^{-6}		1.590			-1.912	-1.883	
	124계	$\text{Cu}_2\text{O}_6^{-8}$		1.749			-1.900	-1.865	-1.812

Z 방향의 Cu-O 결합세기가 Y 방향의 Cu-O 결합세기 보다 더 강하다는 것을 알 수 있다.

Table 6은 123계와 124계의 layer와 chain에 대한 net charge를 나타낸 이다.

Table 6에서 123계의 layer에 존재하는 Cu(1)과 chain에 존재하는 Cu(2)의 알짜 전하 값을 비교하면, layer에 존재하는 Cu(1)이 chain에 존재하는 Cu(2)보다 알짜 전하 값이 더 큰 값을 가진다는 것을 알 수 있다. 이는 123계가 chain보다 layer에서 상대적으로 더 많은 홀(hole)이 존재한다는 것을 나타낸다. 그러나 124계에서는 반대의 경향이 나타난다. Chain에 존재하는 Cu(2)의 알짜 전하 값이 layer에 존재하는 Cu(1)의 알짜 전하 값보다 더 큰 값을 가진다는 것을 알 수 있다. 많은 홀이 존재한다는 것을 알짜 전하 값으로부터 알 수 있다. 이러한 결과를 살펴볼 때, 임계온도 95 K와 80 K의 차이점에 대한 원인 중의 하나는 layer와 chain에 있는 홀의 상대적 분포로 인하여 나타난다는 것을 추정할 수 있다.

구리 산화물 초전도체에서의 홀의 농도와 임계온도 사이의 관계는 아주 밀접한 관계가 있다는 사실은 여러 가지 실험적인 사실로 밝혀졌다^{14,20~24}

따라서 본 연구에서 수행한 123계와 124계의 layer와 chain에 존재하는 Cu(1)과 Cu(2)의 알짜 전하 값으로부터 홀과 임계온도가 아주 밀접한 관계를 가짐을 추정할 수 있다.

임계온도 95 K인 123계와 임계온도 80 K인 124계의 차이점에서, 123계에 있어서는 layer에서 홀이 chain보다 상대적으로 더 많이 존재하는 반면 124계에서는 그 반대인 chain에서 홀이 layer보다 상대적으로 더 많이 존재한다는 것을 알 수 있다.

결 론

123계와 124계의 layer와 chain에서 그 차이점을 각각에 대한 하전덩어리 모델에 대한 ASED-MO 결과인 VEP, ROP, 알짜 전하를 근거로 하여 비교해 보면 다음과 같다.

123계와 124계의 VEP 비교. 123계와 124계에서 layer에 존재하는 구리원자의 d_{z^2} 오비탈 값은 $d_{x^2-y^2}$ 오비탈 값보다 더 크다. 그러나 123계와 124계에서 chain에 존재하는 구리원자의 $d_{x^2-y^2}$ 오비탈 값은 d_{z^2} 오비탈 값보다 더 크다. 이것으로부터 123 및 124계의 layer에 존재하는 구리원자의 원

자가 전자는 $d_{x^2-y^2}$ 오비탈 방향보다 d_{z^2} 오비탈 방향으로 더 많이 분포하고 chain에서는 반대의 경향이 나타난다.

123계와 124계의 ROP 비교. 123계의 layer에 존재하는 X 방향인 Cu(1)-O(1) 값은 Y 방향인 Cu(1)-O(2) 값보다 더 크다. 그러나 124계의 layer에 존재하는 Y 방향인 Cu(1)-O(2) 값은 X 방향인 Cu(1)-O(1) 값보다 크다. 123계와 124계의 chain에 존재하는 Z 방향인 Cu(2)-O(4) 값은 Y 방향인 Cu(2)-O(3) 값보다 더 크다. 이것으로부터 123계의 layer에서 X 방향의 Cu-O 결합세기는 Y 방향의 Cu-O 결합세기보다 더 강하고 124계의 layer에서는 반대의 경향이 나타난다. 123 및 124계의 chain에서 Z 방향의 Cu-O 결합세기는 Y 방향의 Cu-O 결합 세기보다 더 강하다는 것을 알 수 있다.

123계와 124계의 알짜 전하 비교. 123계의 layer에 존재하는 Cu(1)의 알짜 전하 값은 chain에 존재하는 Cu(2)의 알짜 전하 값보다 더 크다. 그러나 124계의 chain에 존재하는 Cu(2)의 알짜 전하 값은 layer에 존재하는 Cu(1)의 알짜 전하 값보다 크다. 123계에서는 chain보다 layer에서 상대적으로 더 많은 홀이 존재하고 124계에서는 반대의 경향이 나타남을 알 수 있다.

본 연구는 연암문화재단의 지원비에 의해 이루어졌음을 밝히고 이에 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. H. K. Onnes, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden, Suppl.*, **34b**, 1913.
2. S. Mase, T. Fukami, and S. Takano, *Phase Transitions*, **8**, 187(1987).
3. J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B-Condensed Matter*, **64**, 189(1986).
4. M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, *Physical Review Letters*, **58**, 908(1987).
5. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano, *Japanese Journal of Applied Physics*, **2**, L209(1988).
6. F. Herman, R. V. Kasowski, and W. Y. Hsu, *Physical Review B*, **36**, 6904(1988).
7. M. A. Beno, L. Soderholm, D. W. Capone, II, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, J. D. Grace, and I. K. Schuller, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 57(1987).
8. P. Marsh, R. M. Fleming, M. Mandich, A. M. Desantolo, J. Kwo, M. Hong, and L. J. Martinez-Miranda, *Nature*, **334**, 141(1988).
9. P. Border, C. Chaillout, J. Chenavas, J. L. Hodeau, M. Marezio, J. Karpinski, and E. Kaldis, *Nature*, **334**, 596(1988).
10. J. Barden, L. M. Copper, and J. R. Dchriefffer, *Phys. Rev.*, **106**, 162(1957).
11. R. Tao, Shanghai, *International Journal of Modern Physics B*, **645**(1987).
12. N. Zou, Z. Wang, J. Pang, and C. Cong, *International Journal of Modern Physics*, **1**, 641(1987).
13. T. Matsuura and K. Miyake, *Japanese Journal of Applied Physics*, **26**, L407(1987).
14. H. Ihara, M. Hirabayashi, N. Terada, K. Bushida, K. Senzaki, M. Akimoto, K. Bushida, F. Kawashima, and R. Uzuka, *Japanese Journal of Applied Physics*, **26**, L460(1987).
15. R. L. Martin, A. R. Bishop, and Zlatko Tesanovic, *ACS Symposium Series*, **31**(1988).
16. W. A. Little, J. P. Collman, and J. T. Mcdevitt, *MRS Symposium Support*, **37**(1987).
17. L. A. Curtiss, T. O. Brun, and D.M. Gruen, *Inorg. Chem.*, **27**, 1421(1988).
18. P. W. Anderson, *Science*, **235**, 1196(1987).
19. M. H. Whangbo, E. Canadell, M. Evain, and J. M. Williams, *Inorg. Chem.* **27**, 2394(1988).
20. B. K. Chakraverty, D. D. Sarma, and C. N. R. Rao, *Physica C*, **156**, 413(1988).
21. Y. Guo, J. -M Langlois, A. William, and Goddard III, *Science*, **239**, 896(1988).
22. K. Kitazawa, *IBM. J. Res. Develop.*, **33**, 201(1989).
23. T. V. Ramakrishnan and C. N. R. Rao, *J. Phys. Chem.*, **93**, 4414(1989).
24. C. N. R. Rao, P. Ganguly, M. S. Hegde, and D. D. Sarma, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6893(1987).