

## Y123 초전도체 및 Y124 초전도체에서 층과 사슬에 존재하는 구리 원자의 화학결합

孫萬植 · 白萬鉉\* · 李起鶴†

경상대학교 자연과학대학 화학과

† 원광대학교 자연과학대학 화학과

(1991. 12. 3 접수)

## The Chemical Bond of Cu Atom in Layer and Chain for Y123 and Y124 Superconductors

Man Shick Son, U-Hyon Paek\*, and Kee-Hag Lee†

Department of Chemistry, Gyeongsan National University, Chinju 660-701, Korea

† Department of Chemistry, Wonkwang University, Iri 590-749, Korea

(Received December 3, 1991)

**요 약.** Y123 초전도체 및 Y124 초전도체 결정 구조에서 사슬과 층에 존재하는 구리의 화학결합 및 전자 성질을 반경험적 분자 궤도론인 ASED-MO로 계산하여 VEP(valence electron population), DOS(density of state) 및 COOP(crystal orbital overlap population)로써 고찰하였다. 또한 구리 원자의 환경 효과를 알아보기 위하여 하전 덩어리 모델에 수소의 점전하가 있는 경우와 점전하가 없는 경우를 도입하였다. ASED-MO 계산 결과로부터, Y123 초전도체 및 Y124 초전도체의 사슬에 존재하는 구리 원자는 전자 받게 역할을 하며, 층에 존재하는 구리 원자는 전자 주게 역할을 한다는 것을 알 수 있었다. 점전하가 없는 Y123 초전도체 및 Y124 초전도체의 사슬에 존재하는 구리의 산화 상태는 층에 존재하는 구리의 산화 상태보다도 더 크다. Y123 초전도체의 층에 존재하는 구리 원자의 산화 상태는 Y124 초전도체의 층에 존재하는 구리 원자의 산화 상태보다도 더 크다. 그리고 Y123 초전도체의 사슬과 층에 존재하는 구리 원자는 주위 환경에 크게 영향을 받지 않으며, Y124 초전도체의 사슬과 층에 존재하는 구리 원자의 경우는 Y123 초전도체와 다르게 주위 환경에 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. 또한 Cu1-O4, Cu2-O4 및 Cu1-Cu2의 전자 분포와 결합성은 Y123 초전도체와 Y124 초전도체가 다르게 나타났다.

**ABSTRACT.** Using semiempirical molecular orbital method, ASED-MO of extended Hückel Theory, we were investigated chemical bonds and electronic properties of Cu atom in a chain and a layer for Y123 and Y124 superconductors from VEP (valence electron population), DOS (density of state), and COOP (crystal orbital overlap population). In order to investigate environmental effects of Cu atom for Y123 and Y124 superconductors, we introduced charged cluster models with point charge and without point charge into our calculations. As a result of ASED-MO calculations, the Cu atom in the layer acts as electron acceptor and the Cu atom in the chain acts as electron donor for Y123 and Y124 superconductors. The oxidation state of Cu atom for Y123 and Y124 superconductors without point charge is higher in the chain than in the layer. The oxidation state of Cu atom in the layer for Y123 superconductor is higher than that in the layer for Y124 superconductor. The Cu atom in the layer and the chain for Y123 superconductor does not largely affect on the environmental effect. However, the Cu atom in the layer and the chain for Y124 superconductor does largely affect on it. Also, electron population and chemical bonding of Cu1-O4, Cu2-O4, and Cu1-Cu2 for Y123 superconductor are far different from Y124 superconductor.

## 서 론

1986년 Bednorz와 Müller<sup>1</sup>가 임계온도 33 K인 La-Ba-Cu-O 물질을 합성한 후 구리 산화물 고온 초전도체(copper-oxide high temperature superconductor)는 임계온도가 125 K인 Tl계 화합물까지 합성되었다<sup>2~4</sup>. 초전도체에 대한 BSC 이론<sup>5</sup>은 저온 초전도 현상에 대하여 그 설명이 적용될 뿐 고온 초전도체에 대하여 그 설명이 어렵다. 이러한 고온 초전도 현상을 이해하기 위하여 여러 가지 이론적인 계산뿐만 아니라 이론 및 모델이 제시되었다. 이론적인 계산에 있어서 고체 물리학자들은 띠이론(band theory)으로 그리고 고체 화학자들은 분자 궤도론(molecular orbital theory)으로 초전도 현상에 대한 성질을 규명하고 있다. 그 중 Freeman 등<sup>6</sup>과 Herman<sup>7</sup>은 띠 이론으로 고온 초전도 현상을 설명하였고, Curtiss 등<sup>8</sup>과 Whangbo 등<sup>9</sup>은 분자 궤도론적으로 고온 초전도 현상을 설명하였다.

본 연구에서는 Y계 중에서 임계온도 95 K인  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  초전도체(Y123 superconductor)와 80 K인  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  초전도체(Y124 superconductor)의 결정 구조 내에서 사슬(chain)과 층(layer)에 존재하는 구리의 구조 단위에 대한 하전 덩어리(charged cluster model)로 반경험적 분자 궤도론인 ASE-D-MO(Atom Superposition and Electron Delocalization Molecular Orbital)<sup>10</sup> 계산으로써 사슬과 층에 존재하는 구리의 산화 상태, 홀, 상태 밀도 및 결정 오비탈 점침 분포를 고찰하여 사슬과 층에 존재하는 구리의

화학결합에 대하여 고찰하였다.

## 하전 덩어리 모델 및 계산

Y123 초전도체와 Y124 초전도체에 대한 결정 구조<sup>11,12</sup>를 Fig. 1과 2에 나타내었다. Y123 초전도체는 단일 사슬(single chain)이 존재하는 반면 Y124 초전도체에서는 이중 사슬(double chain)이 존재함을 알 수 있다. Fig. 1과 2에서 사슬에 있는 구리를 Cu1로 나타내었고 층에 있는 구리를 Cu2로 나타내었다. Y123 초전도체의 *c*-방향 Cu2-O4-Cu1-O4-Cu2 구조 단위(structural unit)와 Y124 초전도체의 *c*-방향 Cu2-O4-Cu1-[*b*-방향으로 *b*/2 이동]-O-Cu1-O4-Cu2 구조 단위를 스텝(stub)이라 명명하고 사슬과 층 사이에 존재하는 산소를 가교 산소(bridging oxygen, O4)라 명명한다.

무한계(infinite system)를 유한적인 모델로 만들기 위하여 덩어리 기교(cluster technique)<sup>13,14</sup>를 사용하여 하전 덩어리 모델(charged cluster model)을 만들었으며, 또한 환경 효과(environmental effect)를 고찰하기 위해 수소 원자로써 점전하(point charge)가 있는 경우와 점전하가 없는 경우를 도입하였다. Y123 초전도체와 Y124 초전도체에서의 하전 덩어리 모델들은 구조 단위인 스텝을 시작으로 하여 점전하가 있는 경우와 없는 경우로 하여 *a*, *b*, *c*-방향으로 확장하여 만들었다. 덩어리 기교로써 만든 10개의 하전 덩어리 모델 중 Y123 초전도체에 대한 하전 모델 덩어리는  $\text{Cu}_3\text{O}_{12}^{18-}$ , 1a;  $\text{Cu}_3\text{O}_{12}\text{H}_{10}^{8-}$ , 2a;  $\text{Cu}_{12}$

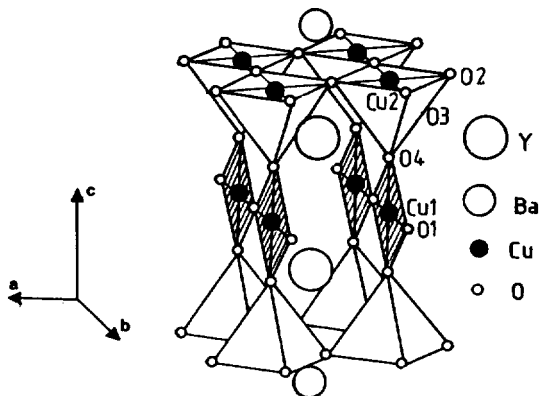


Fig. 1. The crystal structure of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  superconductor.

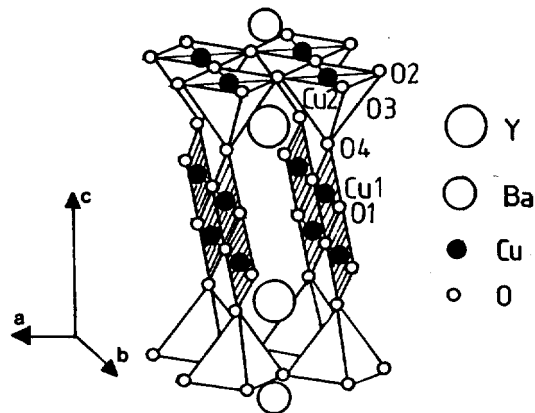


Fig. 2. The crystal structure of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  superconductor.

$O_{38}^{52-}$ , **3a**;  $Cu_{12}O_{38}H_{20}^{32-}$ , **4a**;  $Y_2Ba_2Cu_{12}O_{38}^{47-}$ , **5a** 이고 Y124 초전도체에 대한 하전 모델 덩어리는  $Cu_4O_{14}^{20-}$ , **1b**;  $Cu_4O_{14}H_{12}^{8-}$ , **2b**;  $Cu_{16}O_{44}^{56-}$ , **3b**;  $Cu_{16}O_{44}H_{24}^{32-}$ , **4b**;  $Y_2Ba_2Cu_{16}O_{44}^{49-}$ , **5b**이다. 10개의 하전 덩어리 모델 중 **1a**, **2a**, **1b** 및 **2b**를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 **1a**와 **1b**는 점전하가 없는 덩어리 모델이고, **2a**와 **2b**는 수소 원자의 점전하가 있는 덩어리 모델이다.

ASED-MO 계산에서는 하전 덩어리 모델로써 점전하가 있는 경우와 점전하가 없는 경우를 계산하였다. Y123 초전도체와 Y124 초전도체에서 하전 덩어리 모델 계산에 사용되었던 위치 원자 좌표(positional atomic coordinate)는 Beno 등<sup>11</sup>이 중성자 회절계로 얻은 값과 Marsh 등<sup>12</sup>이 X-선 회절계로

얻은 값을 사용하였다. 하전 덩어리 모델 계산에서 사용되었던 이온 원자가는 Y 이온 3+; Ba 이온, 2+; Cu 이온, 2+; O 이온, 2-; H 이온, 1+로 하였다. 각 하전 덩어리 모델에서 점전하 있는 경우 O-H의 길이는 0.97 Å로 하였다.

### 결과 및 고찰

Table 1은 Y123 초전도체와 Y124 초전도체에 대한 10개의 하전 덩어리 모델에서 사슬과 층에 있는 구리 원자의 전자 분포(valence electron population, VEP)를 나타낸 표이다. 일반적으로 초전도체의 특성은  $CuO_2$  평면의 구리의  $d_{x^2-y^2}$ 과 산소의  $p_x$ 와  $p_y$ 의 혼성화에 의하여 결정된다고 보고<sup>15,16</sup>하였다. 이온 모델(ionic model)<sup>15</sup>에 의한  $CuO_2$  평면에 존재하는 이온 원자가가 2인 Cu2는 9개의 3d 전자를 가진다. 5중 축퇴(degenerate)된  $Cu^{2+}$  에너지 준위는 팔면체 결정장(octahedral crystal field)으로 인하여 축퇴가 파괴되어 5개의  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  및  $d_{zx}$  오비탈로

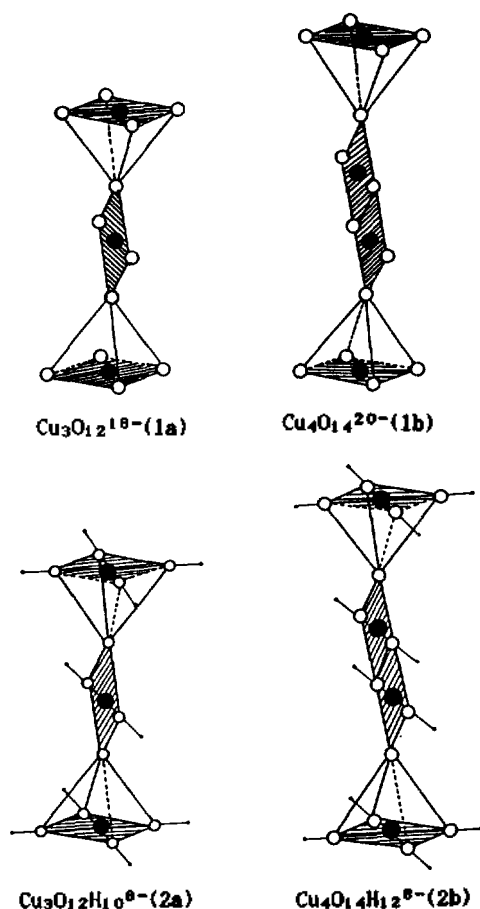


Fig. 3. Charge cluster models with point charge and without point charge for Y123 superconductor and Y124 superconductor.

Table 1. VEP<sup>a</sup> of Cu atom in the layer and the chain for Y123 superconductor and Y124 superconductor

Charged cluster model	Cu atom	d orbital of Cu			
		$d_{x^2-y^2}$	$d_{z^2}$	$t_{2g}$	
Y123	$Cu_3O_{12}^{10-}$ ( <b>1a</b> )	Cu1	1.580	0.673	6.000
		Cu2	1.572	1.950	5.992
	$Cu_3O_{12}H_{10}^{8-}$ ( <b>2a</b> )	Cu1	1.583	0.670	6.000
		Cu2	1.570	1.952	5.991
	$Cu_{12}O_{38}^{52-}$ ( <b>3a</b> )	Cu1	1.581	0.678	6.000
Cu2		1.595	1.951	5.991	
$Cu_{12}O_{38}H_{20}^{32-}$ ( <b>4a</b> )		Cu1	1.582	0.676	6.000
		Cu2	1.633	1.952	5.989
$Y_2Ba_2Cu_{12}O_{38}^{47-}$ ( <b>5a</b> )		Cu1	1.578	0.681	5.999
Y124	$Cu_4O_{14}^{20-}$ ( <b>1b</b> )	Cu1	1.607	0.674	6.000
		Cu2	1.882	1.962	5.999
	$Cu_4O_{14}H_{12}^{8-}$ ( <b>2b</b> )	Cu1	1.600	0.673	5.999
		Cu2	0.840	1.341	5.999
	$Cu_{16}O_{44}^{56-}$ ( <b>3b</b> )	Cu1	1.648	0.872	6.000
		Cu2	1.885	1.967	5.999
	$Cu_{16}O_{44}H_{24}^{32-}$ ( <b>4b</b> )	Cu1	1.770	0.196	5.999
		Cu2	1.901	1.960	5.995
	$Y_2Ba_2Cu_{16}O_{44}^{49-}$ ( <b>5b</b> )	Cu1	1.647	0.871	6.000
		Cu2	1.905	1.972	5.996

<sup>a</sup>VEP: Valence electron population.

분리된다. 분리된 오비탈 중에서 가장 위에 있는 구리의 오비탈은  $d_{x^2-y^2}$ 이다. 9개의 구리의 3d 전자가 분리된 에너지 준위를 채울 때  $d_{z^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  및  $d_{yx}$  오비탈에 8개의 전자가 Pauli 원리에 따라 완전히 채워지고  $d_{x^2-y^2}$  오비탈에 나머지 하나의 전자가 채워진다. ASED-MO 계산 결과에 의한 Y123 초전도체와 Y124 초전도체의 하전 덩어리에서 사슬과 층에 있는 구리의 3d 원자가 전자와 층에 있는 구리의  $3d_{x^2-y^2}$  오비탈의 원자가 전자를 고찰하면, 사슬에 존재하는 Cu1의 3d 원자가 전자는 Y123 초전도체의  $Y_2Ba_2Cu_{12}O_{38}^{47-}$  덩어리는  $3d^{9.259}$ 이며 Y124 초전도체의  $Y_2Ba_2Cu_{16}O_{44}^{49-}$  덩어리는  $3d^{9.522}$ 이다. 그와 반면 층에 존재하는 Cu2의 3d 원자가 전자는 Y123 초전도체의  $Y_2Ba_2Cu_{12}O_{38}^{47-}$  덩어리에서는  $3d^{9.523}$ 이며 Y124 초전도체의  $Y_2Ba_2Cu_{16}O_{44}^{49-}$  덩어리에서는  $3d^{9.873}$ 이다. 또한 층에 존재하는 Cu2의  $3d_{x^2-y^2}$  오비탈의 원자가 전자는 Y123 초전도체의  $Y_2Ba_2Cu_{12}O_{38}^{47-}$  덩어리에서는  $(3d_{x^2-y^2})^{1.582}$ 이고 Y124 초전도체의  $Y_2Ba_2Cu_{16}O_{44}^{49-}$  덩어리에서는  $(3d_{x^2-y^2})^{1.906}$ 이다. 사슬과 층에 존재하는 구리 원자의 원자가 전자 분포 분석으로써, 층에 있는 구리의 원자가 전자는 사슬에 있는 구리의 원자가 전자보다 더 많이 존재한다는 것을 알 수 있다. 이것으로부터 층에 있는 구리의 원자가 전자는 가교 산소를 통하여 사슬에 있는 구리의 원자가 전자로 이동한다는 것을 알 수 있다. Cu1-O4-Cu2의 오비탈 겹침으로 인하여 Cu2은 전자 주개(electron donor) 역할을 하며 Cu1는 전자 받개(electron acceptor) 역할을 한다는 것을 알 수 있다.

Table 2는 Y123 초전도체와 Y124 초전도체에 대한 10개의 하전 덩어리 모델에서 사슬과 층에 있는 구리 원자의 산화 상태(oxidation state)<sup>17</sup> 및 홀(hole)<sup>18</sup>을 나타낸 표이다. 점전하가 없는 경우는 Y123 초전도체와 Y124 초전도체에서 사슬에 존재하는 Cu1은 층에 존재하는 Cu2보다 산화 상태와 홀이 크다. 점전하가 있는 경우는 Y123 초전도체의 사슬과 층에 있는 구리의 산화 상태 및 홀이 크게 변화하지 않는다. 그러나 Y124 초전도체에서는 구리의 산화 상태 및 홀이 Y123 초전도체보다 더 많이 변하는 것을 알 수 있다. 이러한 점전하 기교의 결과로써, Y123 초전도체에서는 구리 원자 주위의 환경 효과가 작고 Y124 초전도체에서는 그 효과가 크다는

Table 2. The oxidation state and the hole of Cu atom in the layer and the chain for Y123 superconductor and Y124 superconductor

Charged cluster model		Cu atom	Oxidation state	Hole
Y123	$Cu_3O_{12}^{18-}$ (1a)	Cu1	2.478	1.747
		Cu1	1.268	0.486
	$Cu_3O_{12}H_{10}^{8-}$ (2a)	Cu1	2.449	1.747
		Cu2	1.104	0.487
	$Cu_{12}O_{38}^{52-}$ (3a)	Cu1	2.457	1.741
		Cu2	1.221	0.463
	$Cu_{12}O_{38}H_{20}^{32-}$ (4a)	Cu1	2.445	1.742
		Cu2	1.161	0.427
	$Y_2Ba_2Cu_{12}O_{38}^{47-}$ (5a)	Cu1	2.307	0.741
		Cu2	1.090	0.478
Y124	$Cu_4O_{14}^{20-}$ (1b)	Cu1	2.408	1.720
		Cu2	0.842	0.060
	$Cu_4O_{14}H_{12}^{8-}$ (2b)	Cu1	2.427	1.727
		Cu2	2.652	1.821
	$Cu_{16}O_{44}^{56-}$ (3b)	Cu1	2.148	1.481
		Cu2	0.826	0.144
	$Cu_{16}O_{44}H_{24}^{32-}$ (4b)	Cu1	1.139	0.1711
		Cu2	0.803	0.144
	$Y_2Ba_2Cu_{16}O_{44}^{49-}$ (5b)	Cu1	2.040	1.478
		Cu2	0.711	0.126

것을 알 수 있다. 이는 Y123 초전도체에서의 구리의 전자는 Y124 초전도체에서의 그 전자보다도 주위의 상호 작용을 많이 받지 않는다는 것을 알 수 있다. Y123 초전도체의 층에 존재하는 구리 원자의 산화 상태는 Y124 초전도체의 층에 존재하는 그 산화 상태보다도 더 크다는 것을 알 수 있다. 사슬과 층에 존재하는 구리 원자의 산화 상태로부터, Y123 초전도체와 Y124 초전도체의 사슬과 층에 존재하는 구리 원자는 특정한 하나의 원자를 가지는 것보다 공유 원자가(covalency)를 가지고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4와 5에서  $E_f$ 는 페르미 에너지(Fermi energy)이다. Fig. 4와 5는 Y123 초전도체와 Y124 초전도체의 하전 덩어리 모델  $Y_2Ba_2Cu_{12}O_{38}^{47-}$  과  $Y_2Ba_2Cu_{16}O_{44}^{49-}$  에 대한 전체 상태 밀도(total density of state, TDOS)와 국소 상태 밀도(local density of state, LDOS)를 나타낸 그림이다. Fig. 4a와 5a에서 Y123 초전도체의  $Y_2Ba_2Cu_{12}O_{38}^{47-}$  덩어리 그리고 Y124 초전도체의  $Y_2Ba_2Cu_{16}O_{44}^{49-}$  덩어리에 대한

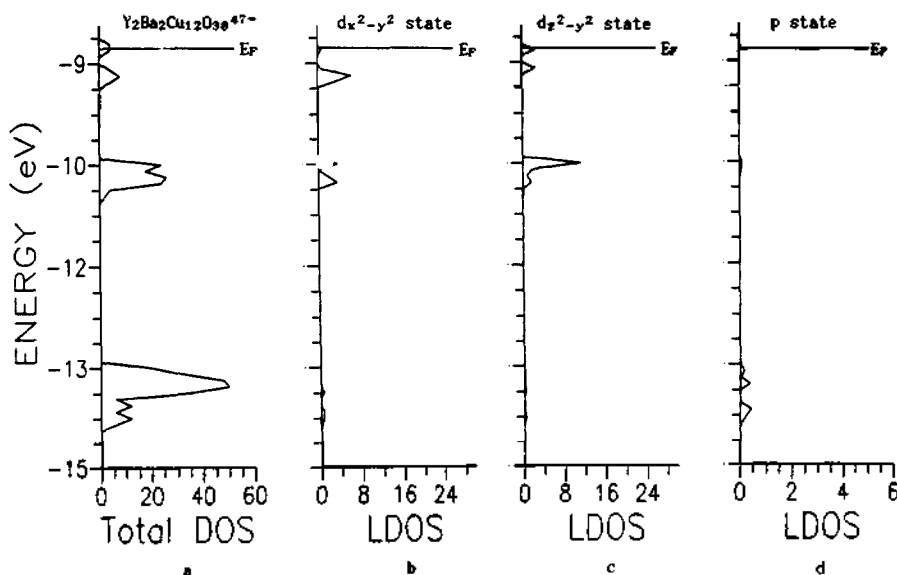


Fig. 4. The TDOS and LDOS of charged cluster models for  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  superconductor. a, TDOS of  $Y_2Ba_2Cu_{12}O_{38}^{47-}$  cluster; b, LDOS of Cu  $d_{x^2-y^2}$  state in the layer for  $Y_2Ba_2Cu_{12}O_{38}^{47-}$  cluster; c, LDOS of Cu  $d_{x^2-y^2}$  state in the chain for  $Y_2Ba_2Cu_{12}O_{38}^{47-}$  cluster; d, LDOS of  $p$  state in the bridging oxygen for  $Y_2Ba_2Cu_{12}O_{38}^{47-}$  cluster.

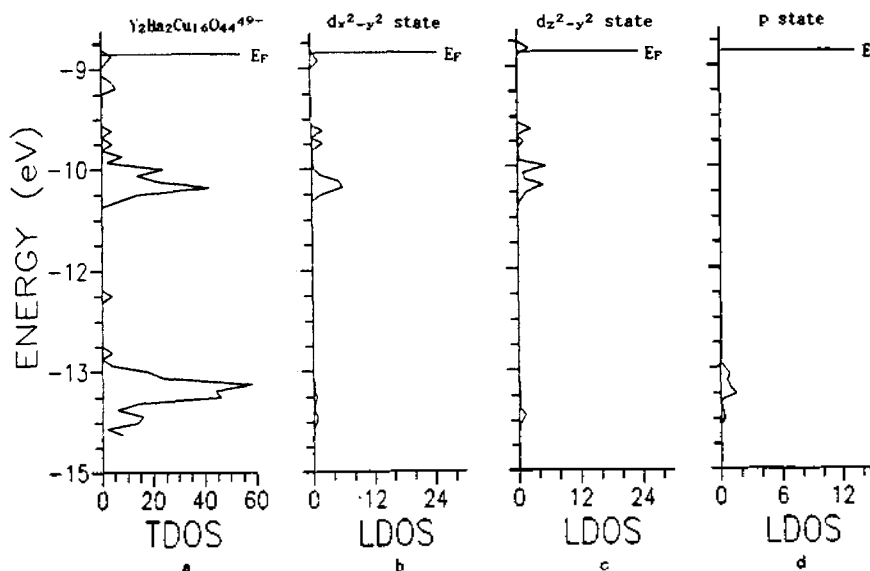


Fig. 5. The TDOS and LDOS of charged cluster models for  $YBa_2Cu_4O_8$  superconductor. a, The TDOS of  $Y_2Ba_2Cu_4O_8^{49-}$  cluster; b, The LDOS of Cu  $d_{x^2-y^2}$  state in the layer for  $Y_2Ba_2Cu_4O_8^{49-}$  cluster; c, The LDOS of Cu  $d_{x^2-y^2}$  state in the chain for  $Y_2Ba_2Cu_4O_8^{49-}$  cluster; d, The LDOS of  $p$  state in the bridging oxygen for  $Y_2Ba_2Cu_4O_8^{49-}$  cluster.

TDOS는  $-9\text{ eV}$  위·아래로 상태 밀도가 분포하고 있으며, Y123 초전도체에서는  $-14\text{ eV}$ 에서 상태 밀도가 넓게 분포하고 Y124 초전도체에서는  $-10.5$

$\text{eV}$ 와  $-13.5\text{ eV}$ 에서 상태 밀도가 넓게 분포하고 있다. 또한 Y124 초전도체에서는 Y123 초전도체에서 볼 수 없는 약  $-12.5\text{ eV}$ 에서 적게 분포된 상태

밀도가 존재하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4b, c와 5b, c에서 Y123 초전도체에 대한  $Y_2Ba_2Cu_{12}O_{38}^{47-}$  덩어리 그리고 Y124 초전도체에 대한  $Y_2Ba_2Cu_{16}O_{44}^{49-}$  덩어리의 구리 원자에 대한 국소 상태 밀도를 고찰하면, Y123 초전도체 및 Y124 초전도체에서 구리  $d_{x^2-y^2}$  상태는  $d_{x^2-y^2}$  상태보다 페르미 에너지 위에 분포함을 알 수 있다. 이는 Cu1-O4의 결합 길이(Y123 초전도체에서는 1.82 Å, Y124 초전도체에서는 1.85 Å)가 Cu2-O4 결합 길이(Y123 초전도체에서는 2.30 Å, Y124 초전도체에서는 2.303 Å)보다 짧기 때문에 구리 원자  $d_{x^2-y^2}$  상태가 상대적으로 위로 분포하고 있음을 알 수 있다. 이러한 계산 결과는 Burdett 등<sup>19</sup>이 밀집 결합 방법(tight-binding method)으로 구한 결과와 일치하고 있다. 그리고 Fig. 4d와 5d의 Y123 초전도체와 Y124 초전도체에 대한 가교 산소 원자의 국소 상태 밀도는 페르미 에너지 아래에서 분포하고 있으며, 같은 에너지 위치에서 국소 상태 밀도가 분포하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6과 7은 Y123 초전도체와 Y124 초전도체의 하전 덩어리 모델  $Y_2Ba_2Cu_{12}O_{38}^{47-}$ 과  $Y_2Ba_2Cu_{16}O_{44}^{49-}$ 에 대한 층에 존재하는 Cu2의  $d_{x^2-y^2}$  오비탈, 사슬에 존재하는 Cu1의  $d_{x^2-y^2}$  오비탈, 가교 산소 원자(O4)에

대한  $p_z$  오비탈의 국소 상태 밀도 및 사슬에 존재하는 구리 원자와 가교 산소 원자, 층에 존재하는 구리 원자와 가교 산소 원자 및 사슬에 존재하는 구리 원자와 층에 존재하는 구리 원자에 대한 결정 오비탈 겹침 분포(crystal orbital overlap population, COOP)<sup>20,21</sup>를 나타낸 그림이다. Fig. 6a, b, c와 7a, b, c의 LDOS에서, Y123 초전도체와 Y124 초전도체의 Cu1  $d_{x^2-y^2}$  오비탈과 O4  $p_z$  오비탈의 국소 상태 밀도의 분포는 비슷하였지만, Cu2  $d_{x^2-y^2}$  오비탈의 국소 상태 밀도는 Y123 초전도체와 Y124 초전도체는 다르게 분포하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6d, e, f와 7d, e, f에서, Cu1-O4, Cu2-O4 그리고 Cu1-Cu2 COOP는 Y123 초전도체와 Y124 초전도체에서 각각 다르게 나타났다. 이러한 COOP 결과로써, 층에 존재하는 구리와 가교 산소 그리고 사슬에 존재하는 구리와 가교 산소 사이의 직접적인 결합 형성시 결합성이 다르게 나타났고, 층에 존재하는 구리와 사슬에 존재하는 구리의 간접적인 결합 형성시 그 결합성도 다르게 나타남을 알 수 있었다. Y123 초전도체에서 Cu1-O4 COOP는 -13 eV에서 결합성(bonding), -10 eV에서 반결합성(antibonding)과 결합성 및 -9.2 eV에서 결합성이고, Y124 초전도체에서는 -10 eV와 -9.2 eV에서 비결합성

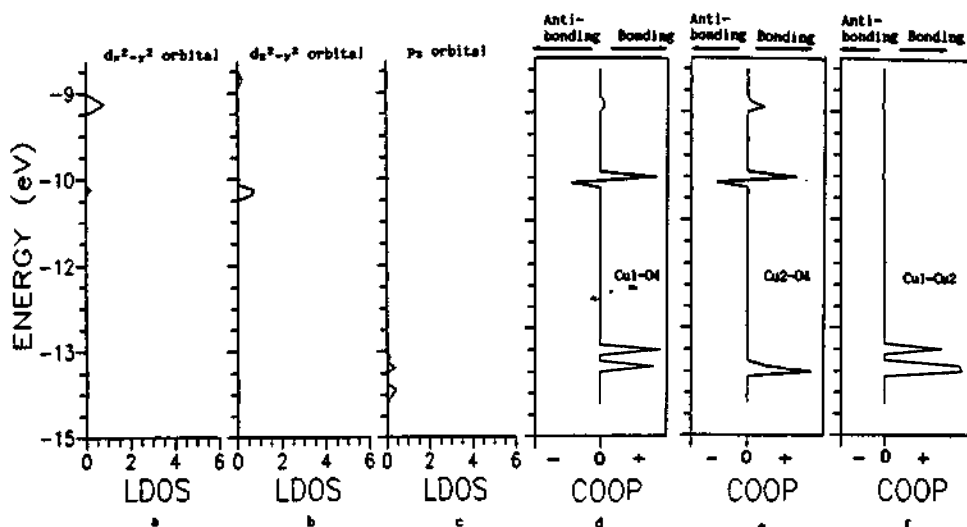


Fig. 6. The LDOS and COOP of charged cluster models for  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  superconductor. a, The LDOS of Cu1  $d_{x^2-y^2}$  orbital in  $Y_2Ba_2Cu_{12}O_{38}^{47-}$  cluster; b, The LDOS of Cu2  $d_{x^2-y^2}$  orbital in  $Y_2Ba_2Cu_{12}O_{38}^{47-}$  cluster; c, The LDOS of O4  $p_z$  orbital in  $Y_2Ba_2Cu_{12}O_{38}^{47-}$  cluster; d, Cu1-O4 COOP in  $Y_2Ba_2Cu_{12}O_{38}^{47-}$  cluster; e, C2-O4 COOP in  $Y_2Ba_2Cu_{12}O_{38}^{47-}$  cluster; f, Cu1-Cu2 COOP in  $Y_2Ba_2Cu_{12}O_{38}^{47-}$  cluster.

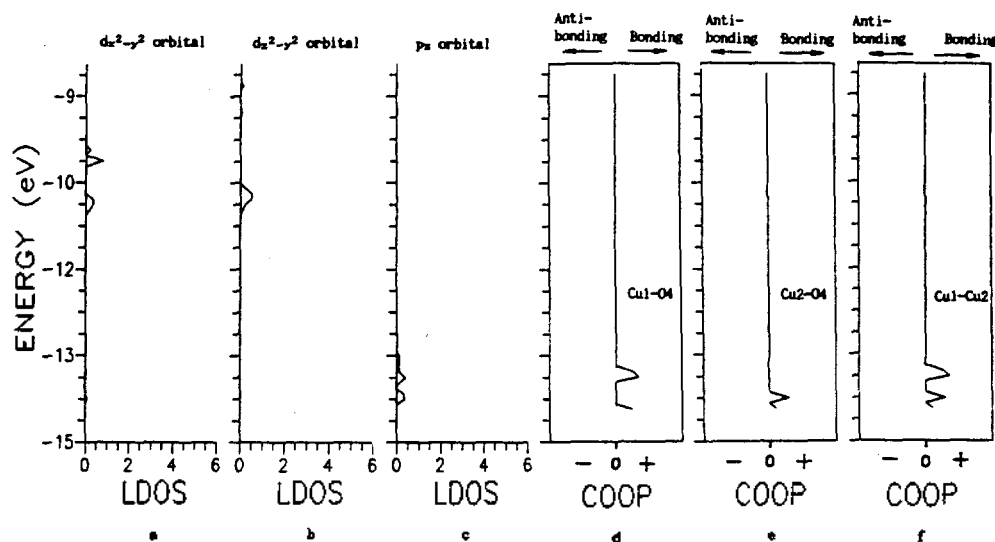


Fig. 7. The LDOS and COOP of charged cluster models for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6.5$  superconductor. a, The LDOS of Cu1  $d_{x^2-y^2}$  orbital in  $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_{16}^{49-}$  cluster; b, The LDOS of Cu2  $d_{x^2-y^2}$  orbital in  $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_{16}^{49-}$  cluster; c, The LDOS of O4  $p_z$  orbital in  $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_{16}^{49-}$  cluster; d, Cu1-O4 COOP in  $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_{16}^{49-}$  cluster; e, Cu2-O4 COOP in  $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_{16}^{49-}$  cluster; f, Cu1-Cu2 COOP in  $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_{16}^{49-}$  cluster.

(nonbonding) 및  $-13.5\text{ eV}$ 에서는 결합성을 이루고 있다. Y123 초전도체에서 Cu2-O4 COOP는  $-13.5\text{ eV}$  아래에서 결합성,  $-10\text{ eV}$ 에서 결합성과 반결합성 및  $-9.2\text{ eV}$ 에서 결합성이고, Y124 초전도체에서는  $-14\text{ eV}$ 에서 결합성 및  $-10\text{ eV}$ 에서는 비결합성을 이루고 있다. 또한, Y123 초전도체에서 Cu1-Cu2 COOP는  $-13\text{ eV}$ 에서 결합성 및  $-10\text{ eV}$ 와  $-9.2\text{ eV}$ 에서 반결합성이고, Y124 초전도체에서는  $-13\text{ eV}$  아래에서는 결합성 및  $-10\text{ eV}$ 와  $-9.2\text{ eV}$ 에서는 모두 비결합성을 이루고 있다.

## 결론

Y123 초전도체와, Y124 초전도체에 대하여 하전 덩어리 모델 및 점전하 기교를 도입하여 반경험적 분자 궤도론인 ASED-MO 계산으로 층과 사슬에 존재하는 구리 원자의 전자 성질과 결합에 대하여 알아보았다. 현재까지 초전도 현상에 대하여 명확한 원인이 밝혀지지 않았지만, 고온 초전도체에 대한 그 성질을 이해하는 기초로써 결정 구조와 관련된  $\text{CuO}_2$  평면 그리고 구리의 산화 상태, 원자가 전자, 홀 및 주위의 환경 효과를 고려하여야 할 것이다.

## 인용문헌

1. J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B-Condensed Matter*, **64**, 189 (1986).
2. M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, and P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 908 (1987).
3. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano, *Japanese J. App. Physics*, **27**, L209 (1988).
4. R. V. Kasowski, W. Y. Hsu, and F. Herman, *Phys. Rev. B*, **38**, 6470 (1988).
5. J. Barden, L. M. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, **106**, 162 (1957).
6. J. Yu, S. Massidda, and A. J. Freeman, *Phys. Lett. A*, **122**, 203 (1987).
7. F. Herman, *Phys. Rev. B*, **36**, 6904 (1987).
8. L. A. Curtiss, T. O. Brun, and D. M. Gruen, *Inorg. Chem.*, **27**, 1421 (1988).
9. M. Evain, M. H. Whangbo, M. A. Beno, and J. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 614 (1988).
10. A. B. Anderson, *J. Chem. Phys.*, **62**, 1187 (1975).
11. M. A. Beno, L. Soderholm, D. W. Capone, II, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, J. D. Grace, I. K. Schuller, C. U. Segre, and K. Zhang, *App. Phys. Lett.*

- 51, 57 (1987).
12. P. Marsh, R. M. Fleming, M. L. Mandich, A. M. Desantolo, J. Kwo, M. Hong, and L. J. Martinez-Hiranda, *Nature*, **334**, 141 (1988).
  13. S. Beran, J. Dubsy, and A. Slanina, *Surface Sci.*, **79**, 39 (1979).
  14. Z. Yueping, W. Chongyu, G. Zhe, and L. Keng, *Solid State Comm.*, **73**, 643 (1990).
  15. J. Fink, N. Nücker, H. A. Romberg, and J. C. Fuggle, *IBM J. Res. Develop.*, **33**, 372 (1989).
  16. H. Hatsukawa and H. Fukuyama, *Research Report on Mechanism of Superconductivity II*, Science Research on Priority Areas No. 031 (Japan), 422 (1991).
  17. X. H. Gao, Z. L. Yin, H. Yan, and X. L. Wu, *Solid State Comm.*, **76**, 133 (1990).
  18. U. H. Paek, M. S. Son, and K. H. Lee, *Physic C*, **185-189**, 859 (1991).
  19. J. K. Burdett and G. V. Kulkarni, *Phy. Rev. B*, **40**, 8908 (1989).
  20. R. Hoffmann, *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH, 1988.
  21. M. Kertesz and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3453 (1984).