

## بررسی اثر کمبود اکسیژن، گذار فاز ساختاری ارتورومبیک - تتراگونال و ساختار نوار انرژی در ترکیب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

صدیقه دادرسی<sup>۱</sup>، مریم حکمت<sup>۱</sup>، محمد رضا صفری<sup>۲</sup>، و وحید دادمهر<sup>۱\*</sup>

۱. آزمایشگاه پژوهشی مغناطیس و ابررسانا، گروه فیزیک، دانشگاه الزهراء(س)، ونک، تهران، کد پستی ۱۹۹۳۸۹۱۱۷۶، ایران

۲. مخابرات اسلامشهر - شرکت مخابرات، تهران، ایران  
\* پست الکترونیکی: daadmehr@alzahra.ac.ir

(دریافت مقاله: ۸۵/۳/۶؛ دریافت نسخه نهایی: ۸۵/۸/۲۲)

### چکیده

دستیابی به نمونه‌های ابررسانا با فاز کنترل شده و یا اساساً کنترل فاز ساختاری در سیستم ۱۲۳ از اهمیت ویژه‌ای در فرایند ساخت برخوردار است. از آنجایی که کاهش اکسیژن در این ساختار اثرات ویژه‌ای به وجود می‌آورد، خصوصاً گذار فاز ساختاری را سبب می‌شود، با بررسی ساختار و تحلیل حرارتی آن، گذار فاز ساختاری تتراگونال-ارتورومبیک این نمونه مشاهده شد و بهینه مقادیر دمای گذار فاز ساختاری  $T_C = 630 \pm 5^\circ C$  و اکسیژن گذار  $7 - \delta \cong 6/6$  به دست آمد که توافق خوبی با نتایج تجربی دیگران دارد. علاوه بر این با انجام محاسبات ساختار نواری، چگالی حالات و مکان تعادلی یونها، سهم و نقش یونها خصوصاً اکسیژن در چگالی حالات کل سیستم تعیین گردید. که مؤید رسانندگی بیشتر فاز ارتورومبیک نسبت به تتراگونال ترکیب در حالت نرمال است.

**واژه‌های کلیدی:** ابررساناهای اکسید مسی با پایه Y، گذار فاز ساختاری، کمبود اکسیژن، فروالاستیسته، چگالی حالات الکترونی، ساختار نواری

### ۱. مقدمه

می‌تواند سبب انجام گذار ساختاری O-T گردد و به ایجاد مرزهای دوقلوبی منجر شود [۳].

در گذار فاز ساختاری O-T تنها دانستن مقدار اکسیژن برای تبیین ماهیت گذار O-T کافی نیست بلکه دانستن دمایی که در آن اکسیژن با بیشترین آهنگ از سیستم خارج می‌شود نیز اهمیت ویژه‌ای دارد و تنها در این صورت، نتایج به دست آمده را می‌توان در مراحل پخت جهت کنترل فاز ساختاری اعمال کرد. لذا تحلیل حرارتی گذار فاز O-T ضروری است.

ما در این مقاله با بررسی فازهای ساختاری ترکیب ۱۲۳، به کمک تحلیل حرارتی گذار فاز ساختاری ارتورومبیک - تتراگونال را تحقیق می‌کنیم، که مسلماً تأثیر مستقیمی در روند ساخت این مواد (مراحل پخت) خواهد داشت. به عبارت دیگر

تنوع نتایج در رقابت شکل گیری دو فاز ارتورومبیک (Orthorhombic (O)) و تتراگونال (Tetragonal(T)) در ترکیب YBCO که فاز ارتورومبیک آن قابلیت ابررسانا شدن را دارد و در مقابل، فاز تتراگونال آن نمی‌تواند ابررسانا شود، از دیر باز مورد توجه فیزیکدانان و دانشمندان علم مواد بوده است. از عمده مسائلی که دانشمندان روی آن تأکید داشته و تحقیق کرده‌اند، گذار فاز ساختاری بین دو فاز ارتورومبیک و تتراگونال این ترکیب است [۱]. جورج جنسن و همکارانش با استفاده از ND و تعیین در صد احتمال اشغال جایگاههای مختلف اکسیژن نقطه گذار O-T را تعیین نمودند [۲]. از طرف دیگر آکاز و همکاران نشان دادند که تابش الکترون بر روی YBCO

وزن نمونه اندازه‌گیری می‌شود و از آن می‌توان تغییرات ظرفیت گرمایی ویژه را به دست آورد.

برای محاسبات نوار انرژی و ساختار الکترونیکی از VASP<sup>۱</sup> که یک بسته نرم افزاری پیچیده<sup>۲</sup>، برای اجرای دینامیک مولکولی کوانتم مکانیکی به روش ابتدا به ساکن<sup>۳</sup> با استفاده از روش تولید شبه پتانسیل و مجموعه پایه‌ای از امواج تخت است، استفاده کردیم. انرژی کل با استفاده از شرایط مرزی دوره‌ای بسط تابع موج برحسب مجموعه پایه‌ای از امواج تخت و با استفاده از روش شبه پتانسیل در برهمکنش الکترون-یون محاسبه شد.

برای تعیین کمینه نیروی وارد بر اتمها با تغییر مکان آنها، در هر بار اجرای برنامه و خواندن مقدار نیروهای وارد بر یونها از فایل خروجی که به وسیله محاسبات خودسازگار تعیین می‌شود، می‌توان با ایجاد تغییرات جزئی در مکان اتمها، کمینه نیرو را به دست آورد. در نتیجه مکان تعادلی اتمهای موجود در شبکه تعیین می‌شوند.

### ۳. بحث و بررسی

فرونشانی ابررسانایی در ابررساناهای دمای بالا با کمبود اکسیژن از دیرباز مورد توجه بوده است. یکی از اثراتی که کمبود اکسیژن در ساختار YBCO به دنبال دارد، گذار فاز ساختاری ارتورومبیک-تتراگونال O-T است. در فرایند شکل‌گیری فازهای مختلف YBCO، تشکیل فازها به مقدار و آرایش مختلف اکسیژنهای موجود در نمونه،  $\delta$ -۷، دما و شیب دمایی مراحل ساخت بستگی دارد [۵ و ۶].

با کاهش مقدار اکسیژن در نمونه، استرسها و استرینهای ایجاد شده در سیستم باعث کاهش اکسیژن در زنجیره‌های Cu-O می‌شود به نحوی که احتمال قرار گیری اکسیژن در سامانه O(۱) و O(۵) مساوی می‌شود. به عبارت دیگر پارامتر ارتورومبیسیتی ترکیب کاهش یافته و گذار ساختاری O-T رخ می‌دهد. این گذار می‌تواند در دماهای متفاوتی صورت پذیرد، اما در دمای بحرانی  $T_C$  بیشترین گذار O-T رخ

اهمیت موضوع در به کارگیری نتایج در روند ساخت برای دستیابی به یک نمونه با فاز کنترل شده است. علاوه برآن می‌توان از این رفتار، برای کنترل رشد مرزهای دو قلوبی ترکیب جهت کاربردهای خاص استفاده نمود که اثرات مرزهای دو قلوبی در مراجع [۳ و ۴] به نحو مطلوبی بررسی شده است. از دیدگاه نظری، با محاسبه ساختار نوار انرژی ترکیب ۱۲۳ در فاز ارتورومبیک  $\delta=0$  و مقایسه با نتایج تتراگونال  $\delta=1$  در حالت نرمال، می‌توان به تغییرات رسانندگی، گاف انرژی، چگالی حالات DOS و از همه مهمتر نقش یون اکسیژن در ایجاد تغییرات در نزدیکی سطح فرمی پرداخت.

### ۲. جزئیات آزمایش

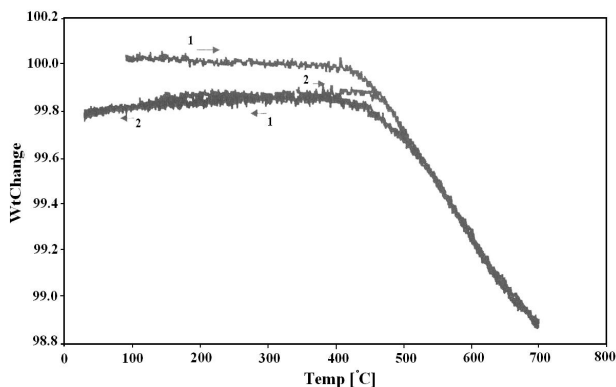
نمونه‌های YBCO با فاز ارتورومبیک غالب با روش استاندارد واکنش حالت جامد ساخته شد. مواد اولیه از پودرهای  $Y_2O_3$ ، CuO و  $BaCO_3$  با درجه خلوص ۹۹/۹٪ با استکیومتری خاص را با هم مخلوط کرده و پس از دو بار سایش و تکلیس در دمای  $814^\circ C$  تا فشار ۱۰ T به صورت قرصهایی به قطر ۱/۸ cm پرس نمودیم. این قرصها در دمای  $930^\circ C$  کلوخه سازی و در مرحله سرد شدن تحت شارش اکسیژن قرار گرفتند. برای جذب اکسیژن بهتر و دستیابی به نمونه تک فاز ارتورومبیک به مدت دو ساعت با شارش دو برابر اکسیژن در دمای  $630^\circ C$  همدمما گردید و اکسیژن نمونه با روش یدومتری اندازه‌گیری شد.

در این تحقیق با استفاده از دستگاه تحلیل حرارتی STA-۱۵۰۰ ساخت شرکت Rheometric Scientific که قادر به اندازه‌گیری ظرفیت گرمایی ویژه  $C_p$  به صورت تابعی از دما و تغییرات اکسیژن نمونه به صورت تابعی از دما است، استفاده نمودیم. برای مشاهده گذار فاز O-T از تحلیل حرارتی همزمان STA استفاده کرده که شامل تحلیل همزمان (کالریمتری دیفرانسیلی روبشی) DSC و (گرماوزن سنجی) TGA است. در تحلیل TGA، وزن نمونه را حین عملیات حرارتی با دقت بالا ( $10^{-6} gr$ ) اندازه‌گیری و در تحلیل کالریمتری دیفرانسیلی روبشی (DSC)، گرمای واکنش بر واحد

۱. Vienna Abinitio Simulation Package

۲. complex package

۳. ab-initio



شکل ۱. تغییرات سرد کردن نمونه با شیبهای متفاوت، (۱) شیب  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  و (۲) شیب  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

پراش نوترون و اندازه گیری پارامترهای ابررسانایی YBCO ثابت کرده است که دمای گذار ابررسانایی  $T_C$  به وسیله توازن تغییر الکترونیکی بین زنجیره های  $\text{CuO}$  و صفحات  $\text{CuO}_2$  تعیین می شود و زنجیره های  $\text{CuO}$  به عنوان ذخیره کننده های بار در تعیین خواص ابررسانایی نقش اصلی را ایفا می کنند [۱۲]. خواص ترکیب YBCO به مقدار اکسیژن این ترکیب یعنی  $7 < \delta < 9$  بستگی دارد [۱۳].

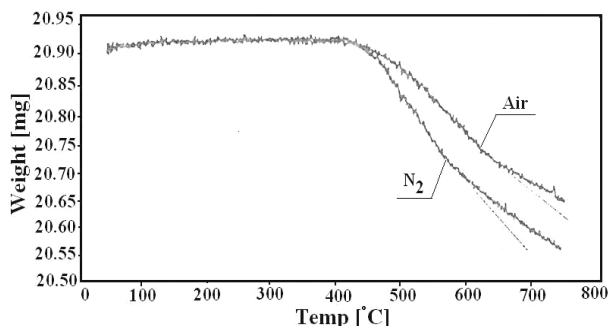
با استفاده از تحلیل TGA تأثیر شیب گرم و سرد کردن نمونه و غلظت اکسیژن محیط ساخت را نیز بررسی کردیم. نمونه از دمای محیط تا  $750^{\circ}\text{C}$  و برعکس با شیبهای حرارتی متفاوت  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ،  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  تحت اتمسفر هوا عملیات حرارتی گردید. شکل ۱ نشان می دهد که شیبهای حرارتی مختلف هیچ تفاوتی در منحنی و دمای گذار ساختاری O-T ایجاد نکرده و در نتیجه از دست دادن اکسیژن هیچ وابستگی به روش گرم کردن در اتمسفر مشخص ندارد و دو منحنی TGA با یکدیگر هم پوشانی کامل دارند.

نتایج تجربی تحلیل حرارتی نمونه ها در سه نمودار شکل های ۱، ۲ و ۳ آمده است. در شکل ۲ تغییرات مقدار اکسیژن  $\delta-7$  و ظرفیت گرمای ویژه  $C_p$  بر حسب دما نشان داده شده است، در این شکل مشاهده می شود که در دمای  $50 \pm 630^{\circ}\text{C}$  تغییر شیبی در منحنی TGA و پرشی در منحنی  $C_p$  وجود دارد که همانند تغییر ظرفیت گرمایی ویژه در گذارهای فاز

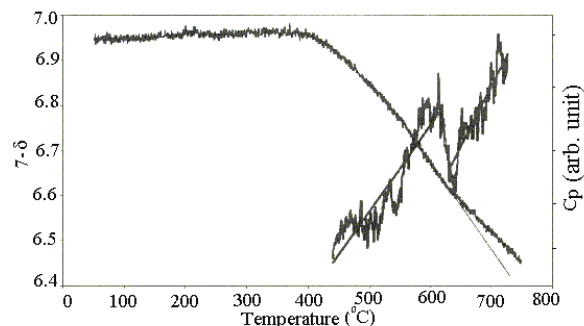
می دهد که نتیجه استرینهای عظیم ناشی از جابه جایی اتمها در یاخته واحد است. گذار فاز ساختاری در مقدار اکسیژن بحرانی  $(\delta-7)$  و در دمای بحرانی  $T_C$  مشخصی رخ می دهد. با اندازه گیری این دو پارامتر می توان به روشی دست یافت که نمونه هایی با میزان فاز کنترل شده را به دست دهد و از اهمیت ویژه ای در فرایند ساخت برخوردار است. با توجه به میخکوبی گردابه ها در مرزهای دوقلویی، وجود فاز تراگونال در مجاورت فاز ارتورمبیک سبب افزایش  $J_C$  نمونه می گردد. لذا عملکردهای ترابردی نمونه های بهینه شده می تواند نمونه های ابررسانا با قابلیت حمل جریان بالا را معرفی کند [۷].

در فرآیند حرارتی ساخت، ابتدا ترکیب YBCO در دماهای بالا به صورت تراگونال بلوری می شود، اما در حین سرد شدن در اتمسفر اکسیژن با جذب اکسیژن و نظم یافتن آنها دارای ساختار ارتورمبیک می شود [۵]. از طرفی اثر کمبود اکسیژن در ترکیب با فاز ارتورمبیک، هنگامی که اکسیژن از زنجیره برداشته می شود، اتمهای موجود در لایه BaO نسبت به زنجیره و صفحات  $\text{CuO}_2$  جابه جا می گردد [۸ و ۹] اکسیژنهای  $\text{O}(4)$  به طرف زنجیره ها کشیده و اتمهای Ba به طرف صفحات  $\text{CuO}_2$  می روند. این دو جابه جایی به طور همزمان رخ می دهد و باعث کشیده شدن محور  $c$  می گردد. در نتیجه  $c$  و حجم یاخته واحد افزایش می یابد. به عبارت دیگر تنشهای ایجاد شده در سیستم، به دلیل تغییر مکان اکسیژن ها، گذار فاز ساختاری ارتورمبیک - تراگونال را سبب می شود. این گذار در دماهای متفاوتی می تواند صورت پذیرد، اما دمایی که تغییر ساختار از تراگونال به ارتورمبیک شدت بیشتری دارد به معنای این است که استرس کوچکی در سیستم سبب ایجاد استرین عظیمی در آن گردیده است. لذا گذار فاز تراگونال - ارتورمبیک در حوزه بررسی فروالاستیسیته این ترکیب جای می گیرد [۱۰ و ۱۱] و به طور کلی اهمیت مسئله در چگونگی تغییر مقدار اکسیژن نمونه و اثرات ثانویه آن، از جمله تغییر مکان  $\text{O}(4)$  و تغییر چگالی حفره ها در صفحات  $\text{CuO}_2$  است.

۱. Oxygen Deficiency



شکل ۳. گرم کردن نمونه با شیب حرارتی یکسان در اتمسفر هوا و نیتروژن.



شکل ۴. تغییرات مقدار اکسیژن و  $C_p$  بر حسب دما.

کمتری جذب کرده و  $\delta - \gamma$  کوچکتر می‌شود، دمای گذار ابرسانی نیز کاهش می‌یابد (شکل ۳). بنابراین صرف‌نظر از چگونگی عملیات حرارتی و غلظت اکسیژن محیط، گذار  $O - T$  همیشه در یک مقدار خاص اکسیژن، یعنی  $\delta - \gamma = 6/6$  روی می‌دهد و هیچ وابستگی به شرایط خارجی ندارد که این نتیجه در توافق کامل با کار دیگران [۵] است. برای دستیابی به توصیفی جامع‌تر، محاسبات نوار انرژی را برای ساختار ارتورومبیک  $YBa_2Cu_3O_7$  (YBCO<sub>v</sub>) انجام داده و به کمک این محاسبات سهم یونهای اکسیژن و مس در چگالی حالات ترکیب نیز تعیین گردید که با محاسبات تمرمن [۱۵] برای YBCO<sub>6</sub> و YBCO<sub>6/5</sub> مقایسه شده‌اند.

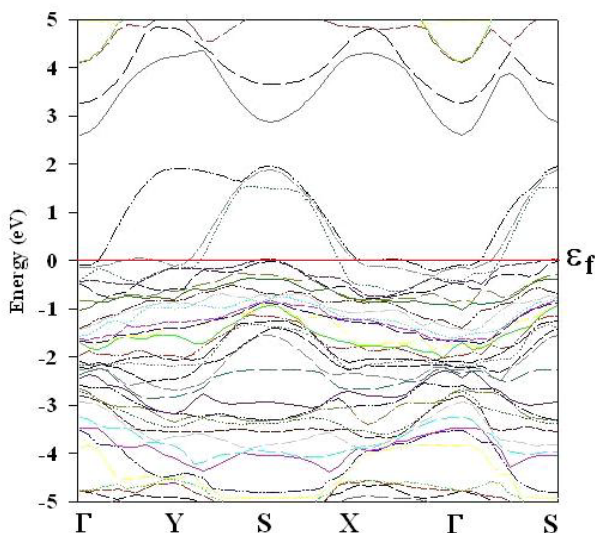
در محاسبات، ثابتهای شبکه را با استفاده از داده‌های تجربی در مورد ترکیب YBCO<sub>v</sub>:  $a = 3/82$ ,  $b = 3/88$  و  $c = 11/69 \text{ \AA}$  با حجم  $174/1 \text{ \AA}^3$  انتخاب کردیم [۱۶]. شبه پتانسیلهای اتمی برای  $O, Cu, Ba, Y$  را از فایل‌های از پیش محاسبه شده موجود در VASP استفاده شد، انرژی قطع  $600 \text{ eV}$  و تعداد  $k\text{-point} = 51$ ، در منطقه اول کاهش ناپذیر بریلوئن انتخاب گردید. همگرایی انرژی کل در هر مرحله از محاسبات با دقت  $10^{-4} \text{ eV/unit cell}$  کنترل گردید. مقادیر عددی  $NG_x, NG_y, NG_z$  برای جلوگیری از خطای Warp (خطای ناشی از تبدیل فوریه FFT در حین محاسبات) به ترتیب ۱۰۸، ۳۶ و ۳۶ انتخاب شده است. مقادیر مختصه مکانی  $z$  تعادلی شده هریک از یونها به همراه نیروهای تعادلی شده آنها توسط نرم‌افزار VASP محاسبه شده که

مرتبه دوم همچون گذار فاز ابرسانا- نرمال است [۱۴]. از طرفی دیگر این گذار در مقدار اکسیژن  $\delta - \gamma = 6/6$  روی می‌دهد که از نظم یافتن اکسیژن‌ها در زنجیره‌ها ناشی می‌شود و تغییر شیب منحنی TGA در این نقطه تغییر انرژی پیوند اکسیژن‌ها با کاهش اکسیژن نمونه در هنگام گذار فاز  $O - T$  را بیان می‌کند. علاوه بر این، شکل ۱ برگشت پذیری گذار در نقطه تغییر شیب را ارائه می‌دهد. بنابراین گذار  $O - T$  یک گذار فاز مرتبه دوم از نوع نظم - بی نظمی است. علاوه بر این مختصات نقطه گذار یعنی دمای گذار  $T_C = 630 \pm 5^\circ \text{C}$  و مقدار اکسیژن در نقطه گذار  $\delta - \gamma = 6/6$ ، در هنگام سردکردن نمونه از دمای  $750^\circ \text{C}$  تا دمای محیط با شیبهای حرارتی متفاوت  $10^\circ \text{C/min}$  و  $20^\circ \text{C/min}$  تغییر نمی‌کند، اما در دماهای کمتر از دمای گذار  $O - T$  هرچه شیب سرد کردن بیشتر باشد، نمونه اکسیژن کمتری جذب می‌کند (شکل ۱)، بنابراین آهسته سرد کردن نمونه در حضور اکسیژن باعث جذب اکسیژن بیشتر در نمونه می‌شود، در حالی که اگر شیب سرد کردن آنقدر زیاد باشد که نمونه فرصت کافی برای جذب اکسیژن را نداشته باشد ممکن است وجود فاز تتراگونال در نمونه در دمای اتاق را نتیجه دهد.

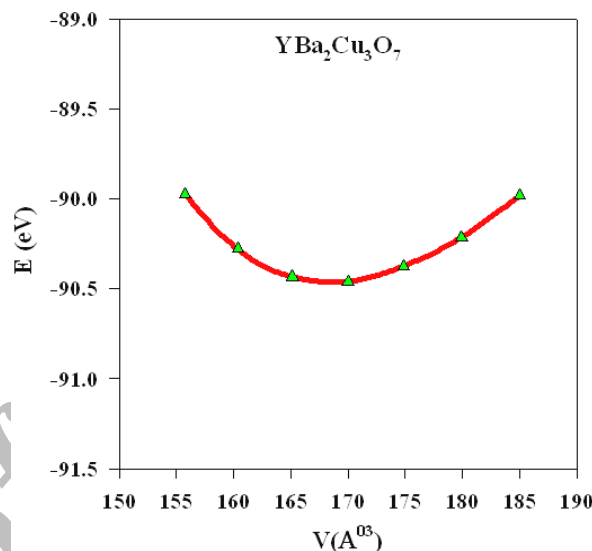
جهت بررسی تأثیر غلظت اکسیژن محیط بر دمای گذار فاز ساختاری، تحلیل حرارتی TGA با شیب حرارتی یکسان در اتمسفر هوا و نیتروژن نشان داد که در اتمسفر نیتروژن چون غلظت اکسیژن بسیار کم است نمونه اکسیژن بیشتری از دست می‌دهد و هرچه غلظت اکسیژن محیط کمتر باشد، نمونه اکسیژن

جدول ۱. مختصه Z تعادلی و نیروی حاصل برای هر یون در ساختارهای YBCOv.

	Element	Y	Ba	Cu(۱)	Cu(۲)	O(۱)	O(۲)	O(۳)	O(۴)
YBCOv	موضع (Å)	۰/۴۹۹۵	۰/۱۸۴۰	۰/۰۰۰۰	۰/۳۵۵۵	۰/۰۰۰۰	۰/۳۷۷۰	۰/۳۷۸۱	۰/۱۵۸۰
	نیروی کل (eV/Å)	۰/۰۰۲۰	۰/۰۲۳۰	۰/۰۴۰۸	-۰/۰۹۰۲	۰/۰۰۷۶	-۰/۰۰۲۳	-۰/۰۹۱۶	-۰/۰۶۵۱



شکل ۵. ساختار نوار انرژی YBCOv در نزدیکی انرژی فرمی.



شکل ۴. منحنی انرژی کل بر حسب حجم سلول واحد اولیه YBCOv.

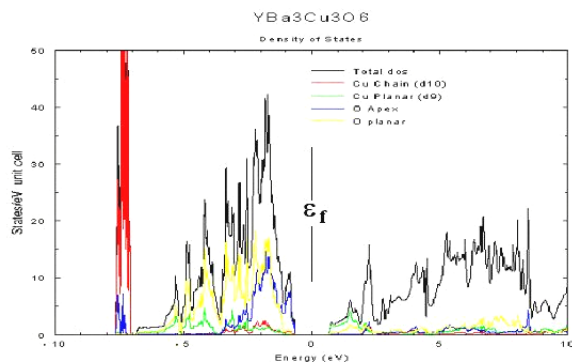
E-c مقدار  $c_{eq}$  را نتیجه خواهد داد. مقادیر نهایی برای YBCOv،  $a = 3/79$  و  $b = 3/85$  و  $c = 11/60$  به دست آمد.

ساختار نوار انرژی در راستای  $\Gamma-X-S-Y-\Gamma-S$  در اولین منطقه بریلوئن برای YBCOv محاسبه و نتایج به دست آمده در شکل ۵ رسم شده‌اند. که نشان می‌دهد نوارهای ظرفیت مربوط به اوربیتالهای  $O(2p)$  و  $Cu(3d)$  در نقطه  $\Gamma$  مرکز منطقه اول کاهش ناپذیر بریلوئن دارای کمترین پهنا و در نقطه  $S$  گوشه منطقه اول بیشترین پهنا را دارند. این مطلب نشان می‌دهد که در نقطه  $S$  برهمکنش این نوارها زیاد بوده، در حالی که در نقطه  $\Gamma$  برهمکنش تقریباً ضعیف است. شکل ۵ نشان می‌دهد که نوارهای ظرفیت در مسیرهای  $\Gamma-S$ ،  $X-S$  و  $S-Y$  در مقایسه با مسیر  $\Gamma-Y$  و  $\Gamma-X$  دارای پراکندگی زیادی می‌باشد و در این ترکیب ۴ نوار که مربوط به صفحات  $CuO_2$  و  $CuO$  می‌باشند، سطح فرمی را قطع می‌کنند که در مقایسه با محاسبات

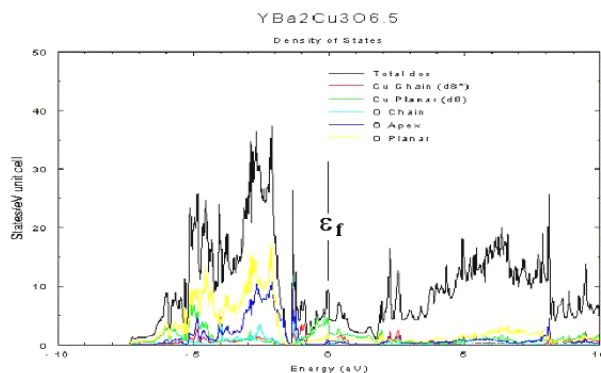
حاصل آن در جدول شماره ۱ آمده است. برای تعیین ثابتهای شبکه تعادلی، نمودار انرژی کل بر حسب تغییرات حجم را در شکل ۴ رسم کرده و با معادله مورناگان برازش دادیم (معادله (۱)).

$$E(v) = E_0 + \left\{ B \cdot V(B_{\cdot p} \left(1 - \frac{V_0}{V}\right) + \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B_{\cdot p}} - 1) \right\} / \left\{ B_{\cdot p} (B_{\cdot p} - 1) \right\}. \quad (1)$$

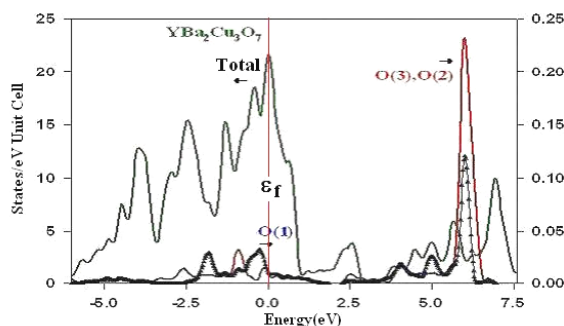
در این معادله  $V$  حجم سلول واحد تعادلی،  $E_0$  انرژی کل متناظر با  $V_0$ ،  $B$  مدول یانگ و  $B_{\cdot p}$  مشتق  $B$  نسبت به فشار است. و از آنجا کمیت  $V$  حجم سلول واحد تعادلی را به دست آوردیم. با استفاده از  $V_{(eq)} = V_0$  می‌توان پارامترهای شبکه‌ای مربوط به حالت تعادل را به دست آورد. برای بهینه کردن مقدار پارامتر شبکه  $a$ ،  $b$  و  $c$  را ثابت می‌گیریم و به ازای  $a$  های مختلف نمودار  $E-a$  را رسم کرده و  $a_{eq}$  به دست می‌آید. سپس در این  $a_{eq}$  و  $c$  ثابت نمودار  $E-b$  را رسم می‌کنیم و  $b_{eq}$  به دست خواهد آمد، سپس در  $a_{eq}$  و  $b_{eq}$  نمودار



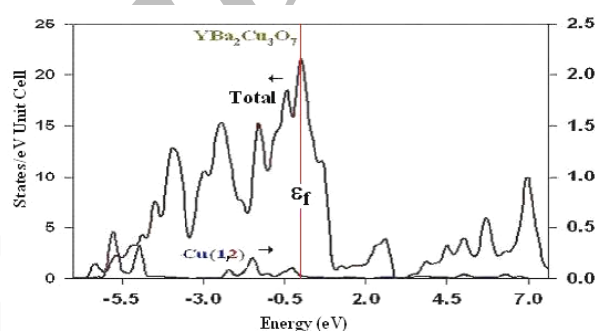
شکل ۷. چگالی حالات کل و سهم چگالی حالات برای یونهای اکسیژن و مس در ترکیب YBCO<sub>6</sub> [۱۵].



شکل ۶. چگالی حالات کل و سهم چگالی حالات برای یونهای اکسیژن و مس در ترکیب YBCO<sub>6/5</sub> [۱۵].



شکل ۹. چگالی حالات کل و سهم چگالی حالات برای یونهای اکسیژن در ترکیب YBCO<sub>7</sub>.



شکل ۸. چگالی حالات کل و سهم چگالی حالات برای یونهای مس در ترکیب YBCO<sub>7</sub>.

در رسانش صفحه CuO<sub>2</sub> سهم مهمی دارند. نتایج به دست آمده همخوانی خوبی با کارهای دیگران دارد [۱۷ و ۱۸]. این جفت نوار تقریباً واگن، با پراکندگی حدود ۲eV در YBCO<sub>7</sub> وجود نوار نیمه پر ضد پیوندی Pdσ، سطح فرمی ترکیب را توصیف می‌کنند. دو نوار دیگر، مربوط به زنجیره‌های CuO هستند.

چگالی حالات الکترونی نیز برای نوارهای انرژی محاسبه و در شکل‌های ۶، ۷، ۸ و ۹ آورده شده است. سطح زیر منحنی توزیع چگالی حالات تا انرژی فرمی برابر کل حالت‌های الکترونی در سلول واحد می‌باشد که بدین وسیله انرژی فرمی محاسبه و تعیین شده است.

چگالی حالات محاسبه شده توسط نرم افزار VASP برای

دیگران که به روش‌های متفاوتی از جمله LSD [۱۷] و SIC-LSD [۱۵] انجام شده است، قابل قبول می‌باشد. لازم به ذکر است که در ترکیب YBCO<sub>7</sub> اتم مس دارای عدد اکسیداسیونی میانگین ۲/۳۳ بوده و متناظر با یک یون Cu<sup>+</sup> و دو یون Cu<sup>2+</sup> است در روش SIC-LSD به تغییر ظرفیت Cu در ساختار توجه شده و در محاسبات دخالت داده شده است. تمرین و همکاران توانسته‌اند منحنی چگالی حالات صحیحی را برای ترکیب YBCO<sub>6</sub> و YBCO<sub>6/5</sub> به دست آورد که نرم افزار VASP به کمک LSD قادر به انجام آن نیست. دو صفحه CuO<sub>2</sub> در ترکیب YBCO که به صورت ضعیفی از نظر الکترونی به هم جفت شده‌اند، یک جفت نوار Pdσ را به وجود می‌آورند که سطح فرمی را نیز قطع می‌کند و

جدول ۲. چگالی حالات نسبی الکترونی اتمهای مس و اکسیژن صفحات و زنجیره.

نمونه	Cu(۱)	Cu(۲)	O(۱)	O(۲,۳)
$YBa_xCu_yO_{7/5}$	۰/۲۲	۰/۴۰	۰/۱۸	۰/۲۲
$YBa_xCu_yO_v (10^{-3})$	۳۶	۳۶	۴/۵	۹/۰

چگالی حالات کل و چگالی حالات جزئی اتمهای (۱) Cu، (۲) Cu حاصل از محاسبات برای ترکیب YBCO<sub>۷</sub> در شکل ۸ ارائه شده‌اند و نشان می‌دهد که اولاً سهم یونهای (۱) Cu و (۲) Cu در چگالی حالات کل در نزدیکی سطح فرمی بسیار کم است، به عبارتی تأثیر این دو یون در رسانندگی در حالت نرمال ترکیب YBCO<sub>۷</sub> بسیار ناچیز است و ثانیاً سهم این دو یون با تقریب بسیار خوبی با یکدیگر مساوی است. شکل ۹ سهم چگالی حالات محاسبه شده O(۱)، O(۲) و O(۳) را در چگالی حالات کل ارائه می‌دهد. همان طور که شکل نشان می‌دهد سهم یون O(۱) در مقایسه با یونهای O(۲) و O(۳) در نزدیکی سطح فرمی بیشتر است و حکایت از تأثیر بیشتر یون O(۱) در رسانندگی ترکیب YBCO<sub>۷</sub> در حالت نرمال دارد و کاهش رسانندگی را با کاهش یون اکسیژن زنجیره‌ها توجیه می‌نماید، به عبارتی کمبود اکسیژن از زنجیره‌های ترکیب شروع می‌شود که افزایش مقاومت ویژه را به دنبال دارد. نقش عمده باریم و ایتیم ثابت نگه داشتن ساختار بلور با هر تعداد از اتمهای اکسیژن و مس می‌باشد. چگالی حالات اشغال شده در انرژی فرمی برای ترکیب YBCO<sub>۷</sub>:  $n(\epsilon_f) = 19/39 \text{ (States/eVUnitCell)}$  برای YBCO<sub>۶/۵</sub> این مقدار  $n(\epsilon_f) = 10 \text{ (States/eVUnitCell)}$  و برای YBCO<sub>۶</sub> مقدار صفر را دارد.

#### ۴. نتیجه‌گیری

اهمیت دستیابی به نمونه با فاز غالب و یا کنترل تشکیل فاز در سیستم ۱۲۳ از عمده مسائلی است که بررسی اثر کمبود اکسیژن در ساختار ۱۲۳ را به دنبال دارد. تغییر ساختار آرایش ارتورومبیک به تتراگونال با تغییر مکان یونها و جابه‌جایی چگالی حاملین همراه است. استرسها و استرینهای ناشی از

ترکیب YBCO<sub>۷</sub> در شکل‌های ۸ و ۹ و چگالی حالات محاسبه شده توسط تمرین و همکارانش در شکل‌های ۶ و ۷ برای ترکیبهای YBCO<sub>۶</sub> و YBCO<sub>۶/۵</sub> ارائه شده است. در این شکلها سهم الکترونیهای Cu(d) و O(p) در محدوده انرژی فرمی آورده شده است.

در جدول ۲ سهم O(۱) و O(۲) و Cu(۱) و Cu(۲) در چگالی حالات کل ترکیبهای YBCO<sub>۷</sub> و YBCO<sub>۶/۵</sub> آورده شده است. آزمایشهای حال رسانندگی حفره‌ای ابررساناهای دمای بالا، خصوصاً ترکیبات مورد نظر را به اثبات رسانده‌اند [۱۹] و داده‌های جدول ۲ نشان می‌دهند که در طی گذار O-T (YBCO<sub>۶/۵</sub> → YBCO<sub>۷</sub>)، چگالی حالات الکترونی جزئی اتمهای اکسیژن و مس کاهش می‌یابد. بدین معنی که چگالی حفره‌های قابل دسترس رسانشی افزایش می‌یابد. نقش و رفتار اتمهای اکسیژن در ترکیب ۲۱۴ نیز چنین است [۲۰]. همچنان که انتظار داریم و نتایج جدول ۲ نیز ارائه می‌دهند اتمهای اکسیژن و مس هر دو در گذار O-T مؤثرند و نقش ایفا می‌کنند و هر دو در تغییر چگالی حالات الکترونی در سطح فرمی تأثیر می‌گذارند.

مقادیر جزئی چگالی حالات برای اتمهای O(۱) در شکل‌های ۸ و ۹ برای ساختارهای YBCO<sub>۶/۵</sub> و YBCO<sub>۷</sub> نشان می‌دهد که در طی گذار بیشترین مقدار مربوط به O(۱) زنجیره است، به عبارت دیگر نقش O(۱) در انجام گذار O-T را می‌رساند و از طرفی از بررسی چگالی حالات کل که در مورد سه ترکیب YBCO<sub>۶</sub> و YBCO<sub>۶/۵</sub> و YBCO<sub>۷</sub> در شکل‌های ۶، ۷، ۸ و ۹ رسم شده است، روند رسانا شدن ترکیب YBCO<sub>۷</sub> کاملاً مشهود است. گاف انرژی در YBCO<sub>۶</sub> تقریباً ۱eV و در YBCO<sub>۶/۵</sub> و YBCO<sub>۷</sub> این گاف انرژی تقریباً حذف گردیده است.

و نقش یونها خصوصاً اکسیژن را در چگالی حالات کل و رفتار الکترونیکی سیستم نشان می‌دهد. نقش و اثرات الکترونیهای P اکسیژن (۱) O در ترکیب YBCO<sub>v</sub> بیشتر از اکسیژنهای (۳) O و (۳) O است و نقش الکترونیهای d، Cu(۱) و Cu(۲) یکسان است.

### قدردانی

از آقایان J.Furlhmueller و G.Kresse نویسنندگان VASP و همفکرهای آقای حسین خسروآبادی تشکر می‌نمایم. همچنین از حمایت‌های معاونت محترم پژوهشی دانشگاه الزهراء(س) سپاسگزاریم.

خروج اکسیژن از ساختار سبب تغییر خواص الکترونیکی سیستم می‌شود که چگالی حالات محاسبه شده (شکل‌های ۶، ۷، ۸ و ۹) تفاوت رفتارهای الکترونیکی سیستم را به وضوح نشان می‌دهد. تحلیل حرارتی سیستم، بهینه مقادیر دمای گذار ساختاری O-T،  $T_c = 630 \pm 5^\circ\text{C}$  و اکسیژن نمونه  $\gamma - \delta_C = 6/6$  را به دست می‌دهد. این مقادیر با نتایج تجربی و کار دیگران [۵] مطابقت دارد.

از طرفی دیگر محاسبات ساختار نواری ترکیبات چگالی حالات را در صفحات CuO<sub>p</sub> به دست می‌دهد که موید رسانایی ترکیب YBCO<sub>v</sub> نسبت به YBCO<sub>6/5</sub> و YBCO<sub>6</sub> در حالت نرمال آن است. چگالی حالات جزئی نیز اهمیت سهم

### مراجع

1. J Zhang, Y Cui, D Deng, Z Chen, X Li, G Cheng, *Phys. Letters A* **263** (1999) 452-457.
2. J D Jorgensen, et al., *Physica* **153-155 C** (1988) 578.
3. Z Akase, Y Tomokiyo and M Watanabe, *Journal of microscopy*, **203** (2001) 2-11.
4. J D Jorgensen, et al., *Phys. Rev. B* **36** (1987) 5731.
5. J D Jorgensen, et al., *Phys. Rev. B* **41** (1990) 1863.
6. S Jin, "Processing and Properties of High T<sub>C</sub> Superconductors bulk materials", Vol.1 (world Scientific, 1993)
7. C U Seger, et al., *Nature* **329** (1987) 227.
8. P F Miceli, et al., *Phys. Rev. B* **37** (1988) 5932.
9. W E Picket, *Physica C* **51** (1997) 289.
10. R de Batist, "Internal Friction of Structural Defects in Crystalline Solids", (North-Holland, Amsterdam, Niederlande, 1972).
11. A S Nowick and B S Berry, "Anelastic Relaxation in Solids" (Academic Press, New York, U.S.A, 1972).
12. J K Burdett, "Chemical Bonding Solids," Oxford University Press (1995).
13. I Nakai and K Imai, *Jpn. App. Phys.* **26** (1987) L1703.
14. M Safari, A S Hosaini, V Daadmehr and A Nabipour, "Proceeding of 8<sup>th</sup> Iranian Conference of Crystallography and Mineralogy", (1380) 298.
15. W M Temmerman et. al., *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 2435.
16. B Szpunar and V H Smith, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 7525.
17. L F Mattheiss and D R Hamann, *Solid State Commun.* **63** (1987) 395.
18. W M Temmerman, Z Szote, P J Durhem and G M Stocks, *J. Phys.* **F17** (1987) L319.
19. V Daadmehr, H Naghsara and M Akhavan, "Proceeding of 4<sup>th</sup> Iranian Conference of Cond-matt", (1376) 19.
20. D M Ginsberg, "Physical Properties of High Temperature Superconductors", Vol.1 (world Scientific, 1989).