

## ساختار الکترونی Y-۱۲۳ در فشار متعارف و فشارهای بالا

حسین خسروآبادی، محمدرضا محمدی زاده و محمد اخوان  
آزمایشگاه تحقیقاتی مغناطیس (MRL)، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف

پذیرش مقاله: ۸۰/۷/۳

دریافت مقاله: ۸۰/۲/۲

### چکیده

خواص الکترونی ترکیب  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  با روش انرژی کل-شبه پتانسیل در تقریب چگالی موضعی با در نظر گرفتن تصحیحات گرادیانی بررسی شده است. ساختار نوار انرژی، چگالی حالت‌های الکترونی و چگالی بار این ترکیب در تقریب چگالی موضعی و تصحیح گرادیانی محاسبه شده است. مقایسه نتایج محاسبات با نتایج روش‌های دیگر مانند LAPW، LCAO، LMTO و TB در این دستگاه نشان می‌دهد که شکل کلی ساختار نوار انرژی، چگالی حالت‌ها و چگالی بار الکترونی در همخوانی خوبی با آن نتایج می‌باشد، اگرچه در جزئیات، مانند روش‌های دیگر، اختلاف‌های کوچکی وجود دارد. با این دقت محاسبه، اختلاف نتایج در تقریب چگالی موضعی و تصحیحات گرادیانی کوچک است.

علاوه بر انجام محاسبات بالا، خواص الکترونی و ساختاری این ترکیب با اعمال فشار بالا بر سلول واحد در تقریب چگالی موضعی بررسی شده است. ساختار نوار انرژی، چگالی حالت‌های الکترونی، چگالی بار الکترونی، طول پیوندها برای فشار متعارف و فشارهای بالا و تغییرات مقدار حامل‌های حفره در صفحات  $CuO_2$  و زنجیره‌های Cu-O با تغییر فشار بر ترکیب، محاسبه شده است. از انجام این محاسبات نتیجه می‌شود که مقدار حامل‌های حفره هم در صفحات  $CuO_2$  و هم در زنجیره‌های Cu-O افزایش می‌یابد. افزایش مقدار حامل‌های حفره، هم در صفحات و هم در زنجیره‌ها نشان می‌دهد که افزایش حامل‌ها در صفحات  $CuO_2$  تنها عامل برای تغییرات  $T_c$  با فشار در این ترکیب نیست. این نتیجه همچنان نشان می‌دهد که الگوی انتقال بار القایی فشار (PICT) برای توجیه تغییرات  $T_c$  در این ترکیب کامل نیست. از این محاسبات، مدول حجمی و حجم تعادلی سلول واحد به ترتیب مقادیر ۱۸۴ GPa و ۱۷۴/۸۹ انگستروم مکعب به دست آمده که در همخوانی با نتایج کارهای تجربی می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** ابررساناهای دمای بالا، ساختار الکترونی، فشارهای بالا، تقریب چگالی موضعی.

### ۱. مقدمه

امیدوارتر کرده است. این پدیده پس از کشف مورد استقبال فراوانی قرار گرفت و تعداد زیادی از محققین فیزیک و علم مواد به کشف ابررساناهایی با دمای گذار بالاتر و بررسی خواص آنها، مشغول به تحقیق شدند. نظریه میکروسکوپی BCS ابررساناهای متعارف قادر به توجیه خواص این ترکیبات نیست. به طور مثال در نظریه BSC ابررسانایی با دمای گذار بالاتر از ۴۰K نمی‌تواند اتفاق افتد مگر اینکه برهمکنشی بجز

ابررسانایی دمای بالا پدیده‌ای است که با کشف ترکیب  $(La_{1-x}Ba_x)CuO_3$  (La-۲۱۴) با دمای گذار حدود ۳۵ K در سال ۱۹۸۶ [۱] آغاز و در مدت کمتر از ۸ سال به دمای گذار ۱۳۵K در ترکیب  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+y}$  [۲] ارتقاء یافت. این افزایش سریع دمای گذار، محققین را برای کشف ترکیباتی با دمای گذار دمای اتاق، که آرزویی دیرینه در این زمینه بوده،

هنجار این ترکیبات نشان می‌دهد. در مواردی مانند ۱۲۳-Y این وابستگی دمایی خیلی قوی و متناسب با عکس دما،  $\frac{1}{T}$  و در بعضی موارد ضعیف می‌باشد [۹]. در حالت ابرسانی این ترکیبات نیز یک تغییر علامت مشاهده شده در مقاومت هال به مسایل جالب توجهی در این زمینه منجر شده است [۱۰].

نتایج آزمایشها و بررسیها نشان داده است که مهمترین جزء ساختاری ابرسناهای دمای بالا صفحات  $\text{CuO}_2$  می‌باشند و وجود حاملهای حفره متحرک در این صفحات است که رسانایی و ابرسانی در این ترکیبات را به وجود می‌آورند [۱۱]. بنابراین به نظر می‌رسد که پدیده ابرسانی یک پدیده دوبعدی در ساختارهای سه‌بعدی می‌باشد. بیشتر بررسیها در این ترکیبات در دو زمینه تأثیر آلاینش بر خواص فیزیکی در حالت هنجار و ابرسنا و وابستگی کمیات مختلف فیزیکی با دما صورت می‌گیرد. اگرچه پس از گذشت ۱۵ سال از کشف این پدیده، نظریه جامعی برای توجیه خواص و پیشگویی آزمایشها موجود نیست، بررسی این پدیده‌ها برای فهم سازوکار ابرسانی بسیار مفید بوده و می‌تواند برای رسیدن به یک نظریه جامع راهگشا باشد.

اولین خانواده ابرسناهای با دمای گذار بالاتر از دمای جوش نیتروژن مایع با ترکیب استوکیومتری (۱۲۳-Y)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  در سال ۱۹۸۷ توسط وو و همکارانش کشف شد [۱۲]. دمای گذار این ترکیب در حدود ۹۰K است. از زمان کشف آن تاکنون، طیف وسیعی از آزمایشات و محاسبات روی این خانواده از ترکیبات انجام شده است. در این پژوهش، خواص الکترونی ترکیبات این خانواده را از دید نظری، با محاسبه نوار انرژی در فشار متعارف و فشارهای بالا با استفاده از نظریه تابعی چگالی انجام می‌دهیم. ارزیابی تجربی چگالی حالتها در ترکیبات ابرسناهای دمای بالا توسط اثر هال انجام گرفته که در مقاله دیگری ارایه خواهد شد.

## ۲. ساختار فضایی ۱۲۳-Y

ساختار یک سلول واحد از ترکیب ۱۲۳-Y در شکل ۱ نشان داده شده است. این ساختار ارتورومبیک و در گروه فضایی Pmmm می‌باشد. پارامترهای شبکه آن  $a=3/83$ ،  $b=3/88$  و  $c=11/68$  آنگستروم [۱۳] و حجم آن  $173/57$  آنگستروم مکعب می‌باشند. در جدول ۱ مکانهای ۱۳ اتم واقع در سلول

برهمکنش الکترون-فونون علت آن باشد. از طرف دیگر این ترکیبات در بعضی خواص مشابه و در بعضی خواص در تفاوت با ابرسناهای متعارف می‌باشند. حضور جفت الکترون، شکاف انرژی و پرش در ظرفیت گرمایی ویژه آنها در دمای گذار در تشابه با همین خواص در ابرسناهای متعارف می‌باشند، در حالی که طول هم‌دوسی کوچک، دمای گذار بالا و ناهمسانگردی قوی در این ترکیبات آنها را از ابرسناهای متعارف متمایز کرده است.

با توجه به ضعف نظریه BCS در توجیه خواص این ترکیبات، یکی از راههای مفید برای فهم ساز و کار ابرسناهای دمای بالا، بررسی ساختار الکترونی آنها می‌باشد. خواص الکترونی این ترکیبات می‌تواند در دو حالت مجزای هنجار (بالای دمای گذار) و ابرسنا مورد بررسی قرار گیرد. پدیده‌های جالبی در دو حالت فوق در این ترکیبات مشاهده شده که به مسایل مهم تحقیقاتی در این زمینه منجر شده است. تغییر شدید خواص ابرسانی در این ترکیبات با آلاینش ناخالصی مشاهده شده است [۳]. آلاینش ناخالصی در بعضی از این ترکیبات سبب گذار عایق - ابرسنا می‌شود (برای مثال در ترکیب  $\text{La-214}$  [۱] و در بعضی موارد مانند جانشینی Pr به جای R در خانواده (۱۲۳-R)  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  = R) خاک نادر) باعث اضمحلال ابرسناش در این ترکیبها می‌شود [۵و۴]. همچنین کاهش اکسیژن در ترکیبات ۱۲۳-Y و یا ۱۲۳-R نیز موجب کاهش دمای گذار و اضمحلال ابرسناش در این ترکیبات می‌شود [۶].

آزمایشهای تراپردی الکتریکی نشان داده است که رسانایی الکتریکی این ترکیبات ناهمسانگردی بالایی را از خود نشان می‌دهند. رسانش در راستای صفحات  $\text{CuO}_2$  به اندازه ۲ تا ۴ مرتبه بزرگی از رسانش در راستای عمود بر صفحات بزرگتر است که ناشی از ناهمسانگردی بالای ساختار شبکه‌ای این ترکیبات می‌باشد [۷]. با اعمال فشارهای بالا (در حد چند GPa) دمای گذار در این ترکیبات تغییر می‌کند و در بعضی موارد مانند ترکیب ۱۲۴-Y تغییرات دمای گذار با فشار  $(dT_c/dp)$  به مقدار ۵/۵ K/GPa افزایش می‌یابد [۸]. افزایش دمای گذار با اعمال فشار، نشان از ظرفیت ترکیب برای دستیابی به دماهای گذار بالاتر در فشار متعارف است. آزمایشهای اثر هال یک رفتار ناهنجار دمایی را برای مقاومت هال در حالت

همبستگی قوی را توضیح دهد؟" پاسخ داده شود. اولین موفقیت این محاسبات به وسیله کوهن و همکارانش ارایه شده است [۱۵]. آنها پارامترهای تعادلی شبکه و فرکانسهای فونونی را مطالعه کرده و نتایج خوبی را به دست آورده‌اند. دیگر موفقیتها این بوده است که نوارهای شبه ذره‌ای نزدیک تراز فرمی و شکل هندسی سطح فرمی که از طیف نگاری گسیل فونونی تجزیه-زاویه‌ای از تابش نابودی پوزیترون و آزمایشهای دی-هاس وان-آلفن به دست آمده است در انطباق خوبی با نتایج محاسبات تابعی چگالی موضعی است.

ترکیب  $Y_{1-x}Cu_xO_{2-x}$  نیز با روشهای محاسباتی بالا بررسی شده است. با مقایسه نتایج محاسبات مختلف دیده می‌شود که اگرچه این نتایج در شکل کلی با هم همخوانی دارند ولی در جزئیات با یکدیگر متفاوتند. با توجه به اینکه اشاره زیادی به جزئیات محاسبات در این کارها نشده است، اغلب پیدا کردن منشا اختلاف مشکل است. به نظر می‌رسد که منشا این اختلاف تقریبهای ذاتی در روشهای مختلف، دقت همگرایی و اختلاف در پارامترهای شبکه‌ای و مکان یونها در محاسبات باشد. بنابراین ارایه نتایج یکنواخت برای ساختار الکترونی این ترکیب مستلزم انجام روشهای محاسباتی دقیقتر و انجام کارهای بیشتر در این زمینه می‌باشد.

همچنین در مقایسه با ابررساناهای متعارف، یک راه موثر برای فهم پدیده ابررسانایی دمای بالا، جستجوی همبستگی بین خواص حالت هنجار و ابررسانا در این ترکیبات با تغییر پارامترهای فیزیکی مانند غلظت حاملها (با آرایش ناخالصی) و یا تغییر در مکان نسبی اتمها (با اعمال فشار) می‌باشد. در مقایسه با آرایش عناصر که چندین پارامتر را به طور همزمان تغییر می‌دهد و اثرات جانبی ناخواسته‌ای رخ می‌دهد، اعمال فشار هیدرواستاتیک تغییرات نسبتا واضح و روشنی دارد.

مطالعات زیادی تاکنون در مورد اثرات فشار بر ابررساناهای دمای بالا انجام شده [۱۷ و ۱۶] که بیشتر آنها مربوط به تغییرات دمای گذار در این ترکیبات با فشار می‌باشد [۱۸]. برای یک ابررسانای متعارف، وابستگی دمای گذار به فشار از این جهت که شامل اطلاعاتی در مورد سازوکار پاسخ در حالت ابررسانایی می‌باشد مورد علاقه زیاد است. در ابررساناهای دمای بالا این موقعیت به خاطر وابستگی حساس دمای گذار به خواصی مانند غلظت حاملها در صفحات  $CuO_2$  و پارامترهای القایی فشار

واحد برحسب پارامترهای شبکه  $a$ ،  $b$  و  $c$  نشان داده شده است. سلول واحد این ترکیب از ۶ صفحه  $BaO - CuO - Y - CuO - BaO$  به ترتیب در راستای  $c$  تشکیل شده است. مشخصه ساختاری مهم این ترکیب این است که به مقدار ۲ اتم اکسیژن از ترکیب پرووسکایتی کامل  $YCuO_2(BaCuO_2)_2$  را از دست داده است. مهمترین قسمت این ساختار در خواص رسانایی و ابررسانایی صفحات  $CuO_2$  می‌باشد که به سمت ایتريوم کج شده است (شکل ۱). سه اتم مس در سلول واحد دو نقش مختلف را بازی می‌کنند. دو اتم مس  $(Cu(2))$  در صفحه  $CuO_2$  که به وسیله ایتريوم از یکدیگر جدا شده‌اند و یک اتم مس  $(Cu(1))$  که در زنجیره‌های  $Cu-O$  در راستای شبکه‌ای  $b$  قرار دارد. هفت اتم اکسیژن این ترکیب نیز دارای چهار نقش مختلف‌اند. چهار اتم اکسیژن واقع در صفحات  $CuO_2$   $(O(2))$  و  $(O(3))$  با کج شدگی به طرف صفحه ایتريوم، یک اتم اکسیژن واقع در زنجیره  $Cu-O$   $(O(1))$  و دو اتم اکسیژن بین صفحات  $CuO_2$  و زنجیره‌های  $Cu-O$   $(O(4))$  قرار دارند. ایتريوم عنصر نادر زمین در مرکز سلول واحد به جهت نقش کم در خواص رسانایی و ابررسانایی به صورت فضا پرکن عمل می‌کند. دو اتم  $Ba$  در مراکز پرووسکایتیهای  $BaCuO_2$  قرار گرفته‌اند و با اتمهای  $O(4)$  صفحات  $BaO$  را تشکیل می‌دهند.

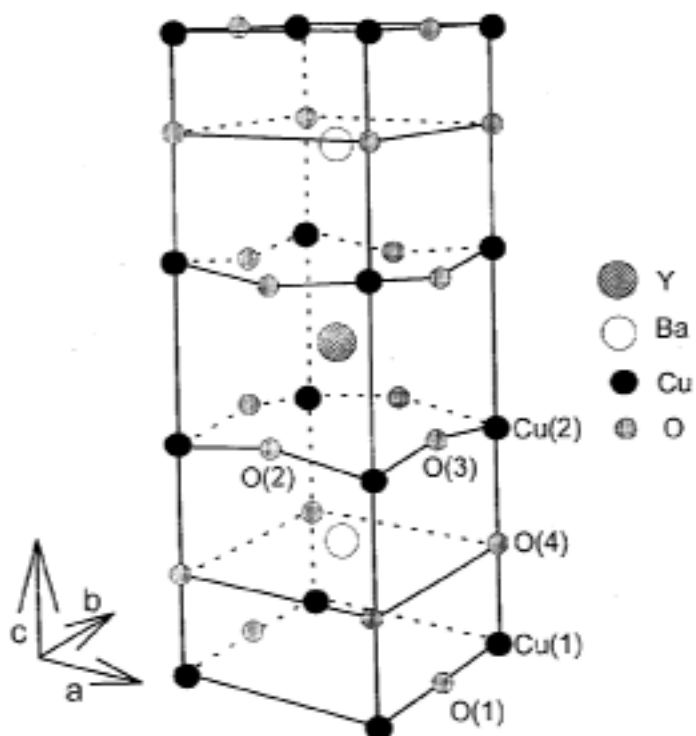
### ۳. محاسبات ساختار الکترونی ترکیب $Y_{1-x}Cu_xO_{2-x}$

#### ۱.۳. مقدمه

ساختار الکترونی ترکیبات ابررساناهای دمای بالا با روشهای مختلف محاسبات نوار انرژی مانند امواج تخت بهبود یافته خطی (LAPW)، اربیتال کروی خطی (LMTO)، ترکیب خطی اربیتالهای اتمی (LCAO)، بستگی قوی (TB) و شبه پتانسیل که پایه محاسبات آنها بر مبنای نظریه تابعی چگالی با تقریب چگالی موضعی در انرژی تبادل-همبستگی استوارند، بررسی شده‌اند [۴ و ۳۳]. با توجه به وجود اختلاف نتایج محاسبات با آزمایشها در مواردی، و عدم موفقیت در تولید حالت پایه  $YBa_2Cu_3O_7$  که عایق پاد فرومغناطیس است، عدم توانایی نظریه تابعی چگالی برای توضیح خواص این ترکیبات مورد بحث قرار گرفته است. بنابراین مهم است که این سوال که "آیا محاسبات تابعی چگالی موضعی می‌تواند این ترکیبات با

جدول ۱. مکان اتمهای ترکیب Y-۱۲۳ برحسب پارامترهای شبکه‌های a, b و c.

مکان اتم	x	y	z
Y	۰/۵۰۰۰	۰/۵۰۰۰۰	۰/۵۰۰۰
Ba	۰/۵۰۰۰	۰/۵۰۰۰	۰/۱۸۵۴
Ba	۰/۵۰۰۰	۰/۵۰۰۰	۰/۸۱۴۶
Cu(۱)	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰
Cu(۲)	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۰/۳۵۵۵
Cu(۲)	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۰/۶۴۴۵
O(۱)	۰/۰۰۰۰	۰/۵۰۰۰	۰/۰۰۰۰
O(۴)	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۰/۱۵۶۸
O(۳)	۰/۰۰۰۰	۰/۵۰۰۰	۰/۳۷۸۱
O(۲)	۰/۵۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۰/۳۷۹۰
O(۲)	۰/۵۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۰/۶۲۱۰
O(۳)	۰/۰۰۰۰	۰/۵۰۰۰	۰/۶۲۱۹
O(۴)	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۰/۸۴۳۲



شکل ۱. ساختار فضایی یک سلول واحد از ترکیب Y-۱۲۳.

اکسیژن از صفحات  $\text{CuO}_2$  به زنجیره‌های  $\text{Cu-O}$  مهاجرت می‌کنند [۵، ۲۰ و ۲۱]. بنابراین، در مشابهت با این نتیجه، تغییرات  $T_c$  با اعمال فشار نیز به وسیله انتقال حاملهای حفره از زنجیره‌های  $\text{Cu-O}$  به صفحات  $\text{CuO}_2$  که توسط تغییرات

مانند چگالی حاملهای حفره‌ها، فضاها، بین صفحه و داخل صفحه‌ای و چگالی حالات به طور قابل ملاحظه‌ای پیچیده‌تر است [۱۹]. برای توضیح کاهش  $T_c$  با کاهش اکسیژن در ترکیب  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ، نتیجه شده است که الکترونها با افزایش

نوع کلیمن-بایلندر با استفاده از روش پیشرفته روشهای تولید شبه پتانسیل بهینه [۳۰] تولید شده است. برای کنترل صحت تولید شبه پتانسیلها، مشتقات لگاریتمی توابع موج و شبه توابع موج مقایسه شده است. انطباق خوب آنها در نواحی با انرژی منفی نشان دهنده کیفیت بالای تولید شبه پتانسیلها می باشد.

برای انجام محاسبات از نرم افزار محاسباتی CASTEP [۳۱] که جوابهای وردشی معادلات کان-شم را با کمینه کردن انرژی کل به روش گرادینهای همیوگ به دست می آورد، استفاده شده است. همچنین گرادینهای همیوگ برای بهینه کردن مکان یونها در سلول واحد با تاثیر نیروهای هلمن-فاینمن استفاده می شود. با انجام محاسبات انرژی کل در انرژی قطعهای مختلف نتیجه شده است که مجموعه امواج تخت با انرژی قطع  $(E_c) 6.0 \text{ eV}$  برای همگرایی تا دقت  $10 \text{ meV}/(\text{unit cell})$  مناسب است. برای انتگرال گیری از منطقه اول تقلیل یافته بریلونن از تعداد ۹ نقطه  $k$  استفاده شده که مطابق با شبکه  $6 \times 6 \times 2$  در روش مانخارست-پک می باشد. افزایش تعداد نقاط  $k$  به ۱۶ که منطبق با شبکه  $8 \times 8 \times 2$  بود نتایج را به طور موثری تغییر نمی دهد. لازم به ذکر است که اگر چه کارهایی با تعداد بیشتر نقاط  $k$  انجام شده است [۳۲ و ۳۳] که هزینه محاسباتی خیلی بیشتری دارد، مقایسه نتایج نشان می دهد که تعداد ۹ نقطه  $k$  برای این محاسبات کافی به نظر می رسد [۳۴ و ۳۵]. مقادیر پارامترهای شبکه ای  $a$ ،  $b$  و  $c$  به ترتیب  $3.83$ ،  $3.88$  و  $11.68$  آنگستروم برای فشار متعارف از داده های تجربی گرفته شده است [۱۳]. برای به دست آوردن مقادیر  $a$ ،  $b$  و  $c$  در فشارهای بالا، مقادیر آنها تحت فشار طوری برونمایی شده است که مقدار حجم سلول واحد در فشار دلخواه با نتایج تجربی در همان فشار همخوانی داشته باشد [۱۷]. در استفاده از این روش، از

تغییرات پارامترهای شبکه ای با فشار  $\Delta a = 0.36 \times 10^{-3} \text{ \AA}/\text{GPa}$

$\Delta c = 3.70 \times 10^{-2} \text{ \AA}/\text{GPa}$  و  $\Delta b = 0.44 \times 10^{-3} \text{ \AA}/\text{GPa}$

استفاده شده است. پس از به دست آوردن مقادیر پارامترهای شبکه ای در فشار دلخواه، ابتدا مکان یونها را با نسبت های تغییرات پارامترهای شبکه ای مقیاس کرده و ابر الکترونی حالت پایه ترکیب را محاسبه می کنیم. سپس با استفاده از اعمال تغییر مکان یونها در نرم افزار، مکانهای تعادلی آنها را به دست می آوریم.

محاسبات نوار انرژی در راستاهای تقارنی  $\Gamma$ -X-S-Y- $\Gamma$ -S

ساختاری القایی فشار به ویژه طول باندهای  $\text{Cu}(1)\text{-O}(4)$  و  $\text{Cu}(2)\text{-O}(4)$  انجام می شود، توضیح داده شده است. این نظریه، به نظریه انتقال بار القایی فشار (PICT) [۲۲] معروف است. اگرچه این نظریه به خوبی شناخته شده است اما در بعضی از گزارشها مانند اثرات فشار بالا بر دمای گذار در ترکیب  $Y-123$  [۲۳]، آزمایشات مواد با آلیش زیاد [۲۴ و ۲۵]، اندازه گیری مقاومت در صفحات  $\text{CuO}_2$  و زنجیره های  $\text{Cu-O}$  در ترکیب  $Y-123$  [۲۶] و محاسبات ساختار نوار انرژی [۲۷] ناقص عمل کرده و یا در تضاد است. این گزارشها، آشکارا نشان می دهند که  $T_c$  تنها با انتقال حاملها تعیین نمی شود، بلکه پارامترهای کلیدی دیگری بجز انتقال حفره ها، نیز از اعمال فشار متاثر می شوند. بنابراین باید نظریه PICT به علاوه وابستگی خواص فیزیکی ترکیبات ابررساناهای دمای بالا به فشار را، به طور دقیقتر مورد بررسی قرار داد.

در این بخش، ابتدا ساختار الکترونی ترکیب  $Y-123$  را با استفاده از محاسبات تابعی چگالی در تقریب چگالی موضعی انرژی تبدلی-همبستگی و با روش شبه پتانسیل انجام می دهیم. سپس نتایج کار را با گزارشهای موجود در روشهای دیگر مقایسه کرده و موفقیت این روش را بررسی می کنیم. در انتها با اعمال تصحیحات گرادینای در محاسبات، نتایج این تصحیح را بررسی می کنیم. در قسمت بعد خواص ساختاری و الکترونی این ترکیب را با اعمال فشار بالا (در حد چند گیگا پاسکال) بررسی کرده و نتایج را با گزارشهای تجربی و نظری این ترکیب مقایسه می کنیم. در این محاسبات ساختار نوار انرژی، چگالی بار الکترونی بخصوص در صفحات  $\text{CuO}_2$  و زنجیره های  $\text{Cu-O}$ ، توزیع چگالی بار در ترکیب، مقدار چگالی بار در ترکیب و تغییرات آنها با فشار و در پایان حجم تعادلی و تراکم پذیری حجمی را به دست می آوریم.

### ۲.۳. جزئیات روش محاسبات

محاسبات انرژی کل با استفاده از روش ابتدا به ساکن و با تقریب شبه پتانسیل انجام شده است. نظریه تابعی چگالی در تقریب چگالی موضعی (LDA) با فرمولبندی پردیو-زونگر [۲۸] و شامل تصحیحات گرادینای (LDA+GGC) پیشرفته با فرمولبندی پردیو-وانگ [۲۹] برای محاسبه برهمکنشهای تبدلی-همبستگی استفاده شده است. شبه پتانسیل نرم پایسته از

همگرایی و اختلاف پارامترهای شبکه‌ای و مکانهای اتمی باشد. اما در مجموع، همخوانی خوبی بین ساختار نوار انرژی محاسبه شده و دیگر گزارشها وجود دارد.

با توجه به نقش با اهمیت نزدیک تراز فرمی در خواص فیزیکی و بخصوص الکترونی یک جامد، این نوارها را در شکل ۴ به صورت واضحتر نشان داده‌ایم. همان طور که در شکل دیده می‌شود، چهار نوار (۱ تا ۴) تراز فرمی را قطع می‌کنند. این چهار نوار شامل دو نوار تقریباً خالی (۳ و ۴)، یک نوار نیمه پر (۲) و یک نوار تقریباً پر (۱) که فقط در نزدیکی نقطه S دارای تعداد کمی حفره است، می‌باشند.

چگالی کل حالت‌های الکترونی برای نوارهای انرژی محاسبه شده و در شکل ۵ نشان داده شده است. بیشترین سهم چگالی حالتها مربوط به اتمهای Cu و O می‌باشد که از محدوده ۷ الکترون ولت زیر تراز فرمی تا ۲ الکترون ولت بالای تراز فرمی توزیع شده‌اند. این توزیع در زیر تراز فرمی دارای پنج بیشینه مهم است که با حروف A تا E در شکل مشخص شده‌اند. موقعیت بیشینه ون-هو (E) در نزدیکی تراز فرمی در خواص ابررسانایی ترکیب مهم می‌باشد [۳۶]. اختلاف بین انرژی این بیشینه ( $E_V$ ) و تراز فرمی ( $E_F$ )،  $(E_F - E_V)$  در گزارشهای مختلف متفاوت است. در این محاسبات مقدار  $0.1\text{eV}$  برای این تفاوت به دست آمده است. از مقایسه این شکل با گزارشهای دیگر دیده می‌شود که شکل کلی چگالی حالتها در توافق با آنها می‌باشد [۳۳ و ۳۷]. مقدار چگالی حالتها در تراز فرمی  $(N(E_F))$   $4/61$  حالت بر الکترون ولت-سلول واحد به دست آمده که در محدوده مقادیر به دست آمده قبلی می‌باشد [۳۳ و ۳۸]. اگرچه این مقدار حساسیت زیادی به جزئیات محاسبات دارد [۳۹].

سطح مقطع چگالی بار در دو صفحه  $xz (y=0)$  و  $yz (x=0)$  در شکل ۶ نشان داده شده است ( $x, y$  و  $z$  مختصات قائم، به ترتیب در راستای شبکه‌ای  $a, b$  و  $c$  می‌باشند). همان طور که از شکل دیده می‌شود، توزیع چگالی بار الکترونی صفحات  $\text{CuO}_2$  در هر دو صفحه  $xz$  و  $yz$  است در حالی که توزیع چگالی بار الکترونی مربوط به زنجیره‌ها فقط در صفحه  $yz$  دیده می‌شود. این امر ساختار یک بعدی زنجیره‌های  $\text{Cu-O}$  را در مقابل ساختار دوبعدی صفحات  $\text{CuO}_2$  نشان می‌دهد. همچنین کج شدگی اکسیژنهای صفحات  $\text{CuO}_2$  به سمت صفحه ایتريوم از

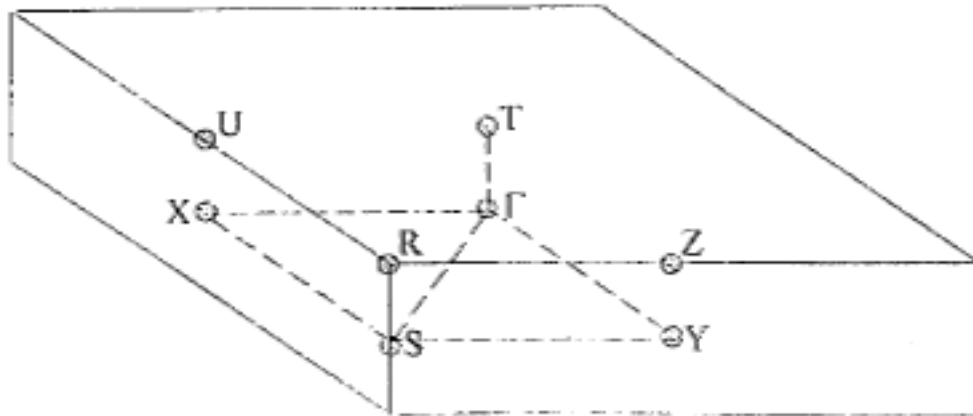
در صفحه  $k_z=0$  ناحیه تقلیل یافته منطقه اول بریلوئن انجام شده است. تعداد نقاط  $k$  در این مسیر ۲۷ نقطه بوده است. در شکل ۲ منطقه اول بریلوئن ترکیب  $Y-123$  در فضای وارون و خطوط و نقاط تقارنی در آن نشان داده شده است.

### ۳.۳. محاسبات و نتایج در تقریب چگالی موضعی بدون (و با) در نظر گرفتن تصحیحات گرادیانی LDA (LDA+GGC)

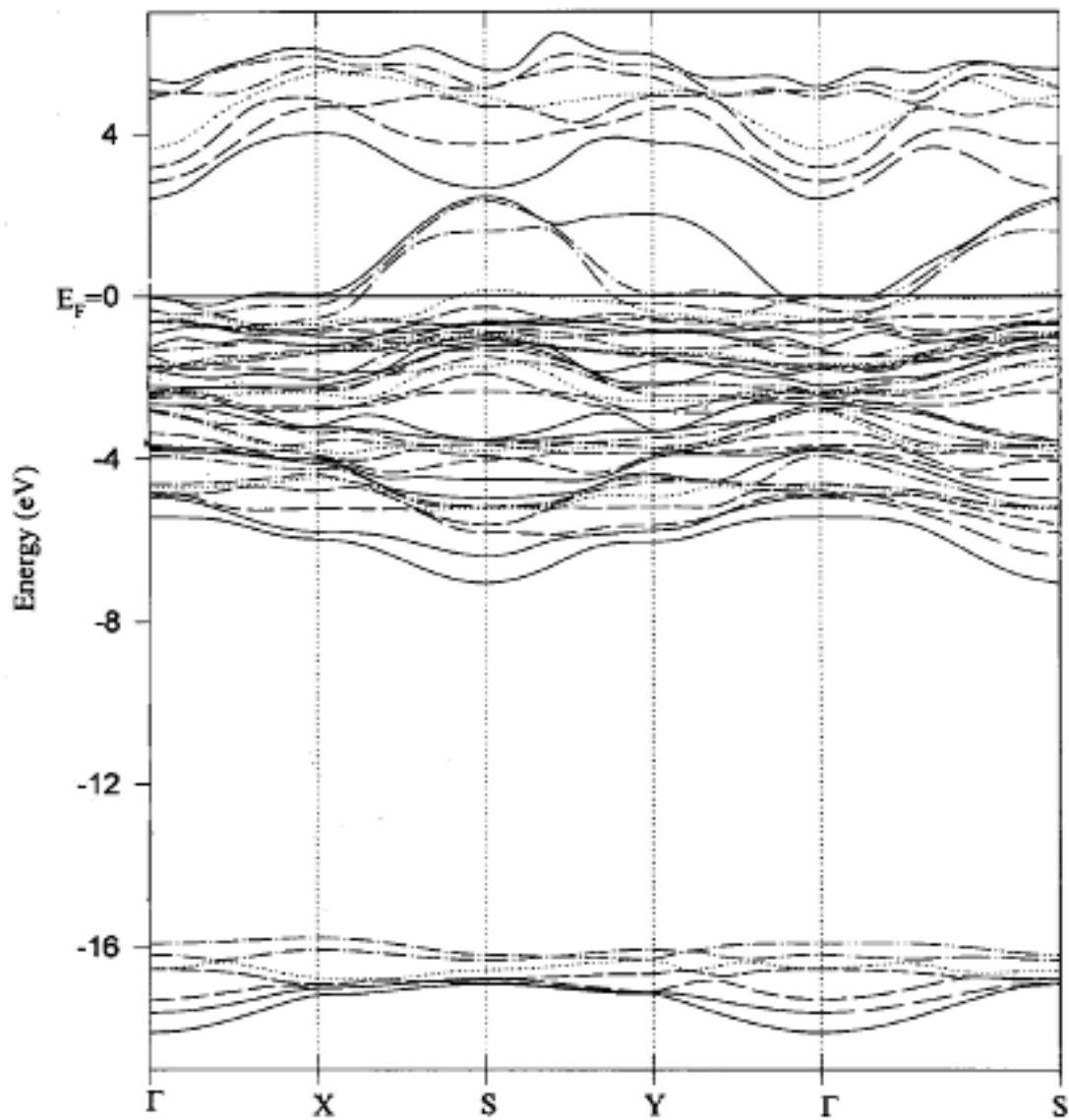
محاسبات این بخش شامل محاسبات ساختار نوار انرژی، چگالی حالت‌های الکترونی و توزیع چگالی بار در سلول واحد و در صفحات با تقارن بالا در فضای حقیقی در تقریب چگالی موضعی قبل و پس از تصحیح گرادیانی می‌باشد.

در شکل ۳ ساختار نوار انرژی در تقریب LDA برای ۵۰ نوار در راستای خطوط با تقارن بالا در صفحه  $k_z=0$  منطقه اول بریلوئن و در مسیر  $\Gamma-X-S-Y-\Gamma-S$  نشان داده شده است. با توجه به پراکندگی کوچک نوارها در راستای  $Z$  [۳۳] نوارها فقط در صفحه  $k_z=0$  رسم شده‌اند. پراکندگی کوچک در راستای  $Z$  طبیعت دوبعدی ساختار نوار انرژی را نشان می‌دهد. همان طور که از شکل دیده می‌شود این نوارها دارای سه قسمت، ۷ نوار مغزی مربوط به اربیتالهای  $O(2s)$ ، ۳۶ نوار ظرفیت مربوط به اربیتالهای  $\text{Cu}(3d)$  و  $O(2p)$  و ۷ نوار برانگیخته مربوط به اربیتالهای  $Y(4d)$  و  $Ba(5s)$  می‌باشد. بیشترین پهنای هر یک از این سه قسمت به ترتیب  $2.329, 9/512$  و  $4/0.29\text{eV}$  می‌باشد. ۳۶ نوار ظرفیت در نقطه  $\Gamma$  (مرکز منطقه اول بریلوئن) دارای کمترین پهنای مقدار  $5/443\text{eV}$  و در نقطه  $S$  (گوشه منطقه اول بریلوئن) دارای بیشترین پهنای مقدار  $9/512\text{eV}$  می‌باشد. این مشاهده نشان می‌دهد که در نقطه  $S$  برهمکنش نوارها با یکدیگر زیاد است، در حالی که نقطه  $\Gamma$  دارای برهمکنش تقریباً ضعیف و ویژه مقادیر تقریباً واگن می‌باشد. پراکندگی ۳۶ نوار ظرفیت در راستای  $\Gamma-S$  و  $S-Y, X-S$  دارای پراکندگی زیاد است، در حالی که در راستای  $\Gamma-X$  و  $Y-\Gamma$  تقریباً تخت می‌باشند.

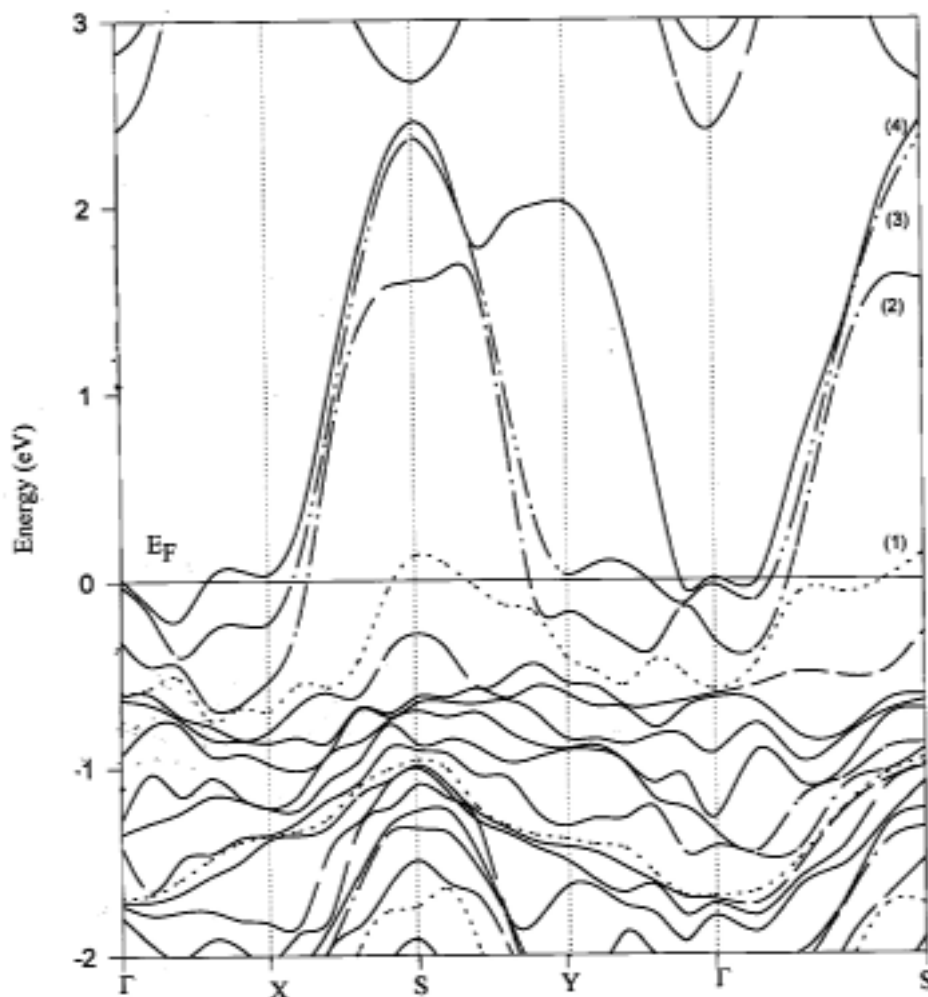
شکل کلی ساختار نوار انرژی با محاسبات دیگر همخوانی دارد [۳۳ و ۳۴]. در تشابه با کارهای انجام شده، چهار نوار تراز فرمی را قطع می‌کند که مربوط به صفحات  $\text{CuO}_2$  و زنجیره‌های  $\text{Cu-O}$  می‌باشند. پراکندگی نوارها بخصوص در نزدیکی تراز فرمی در گزارشهای مختلف تفاوت دارد. به نظر می‌رسد این تفاوت ناشی از تقریبهای ذاتی در روشهای مختلف، دقت



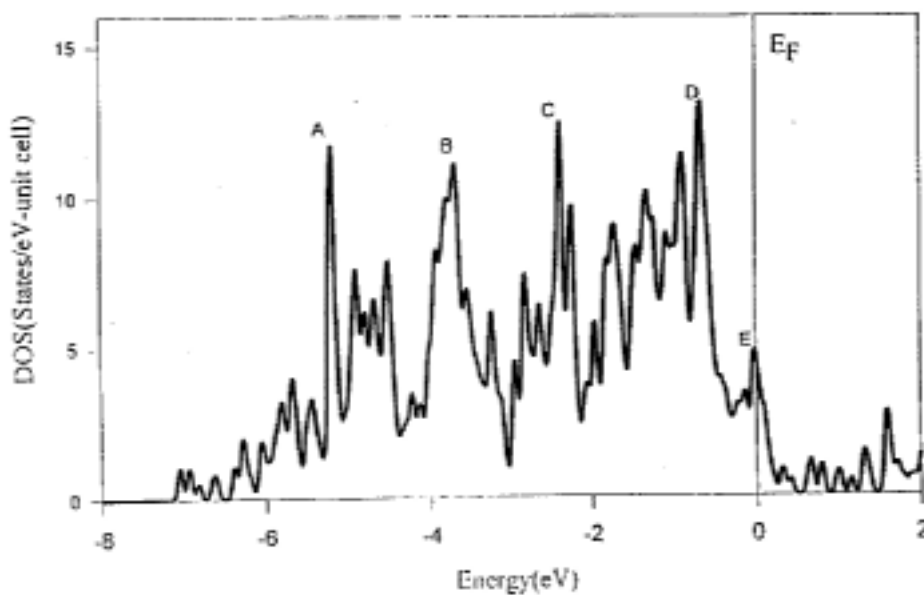
شکل ۲. منطقه اول بریلوئن ترکیب  $Y-123$  در فضای وارون با خطوط و نقاط با تقارن.



شکل ۳. ساختار نوار انرژی ترکیب  $Y-123$  در تقریب LDA.

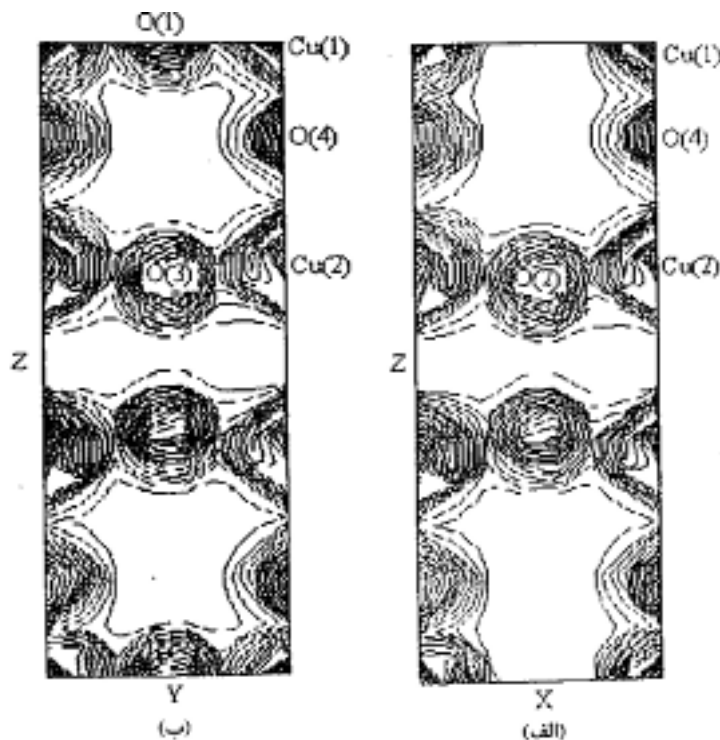


شکل ۴. ساختار نوار انرژی ترکیب ۱۲۳-Y در نزدیکی تراز فرمی در تقریب LDA.



شکل ۵. چگالی کل حالت‌های الکترونی نوارهای ظرفیت در ترکیب ۱۲۳-Y در تقریب LDA.



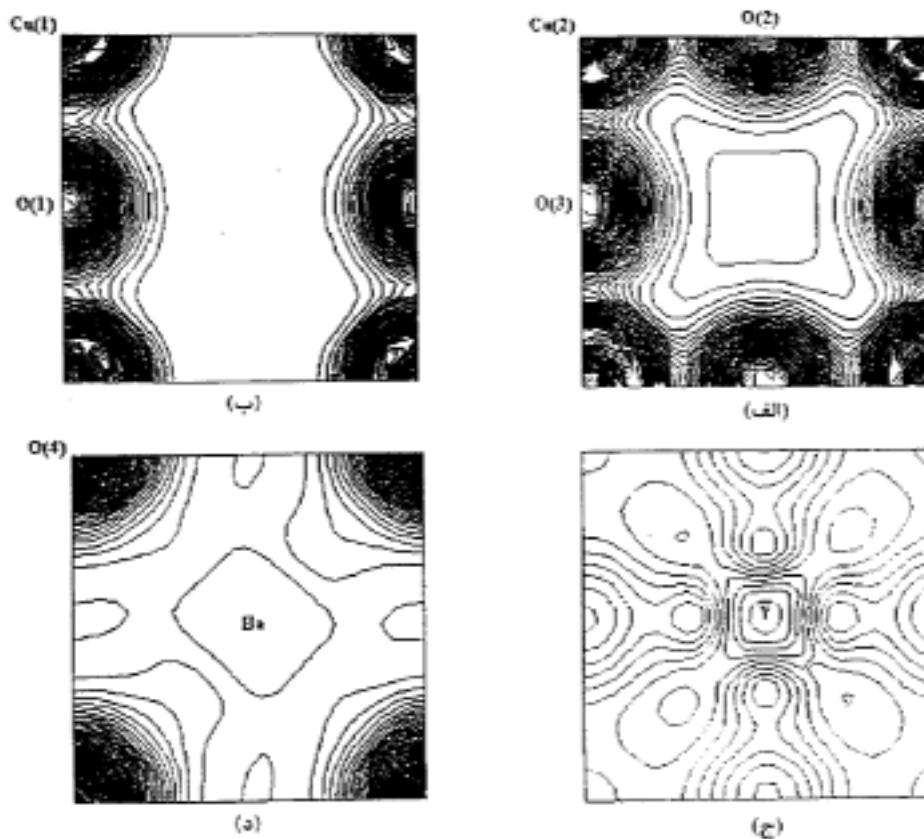


شکل ۶. توزیع چگالی بار الکترونی در صفحات (الف)  $xz(y=0)$  و (ب)  $yz(x=0)$  ترکیب  $Y-123$  در تقریب LDA.

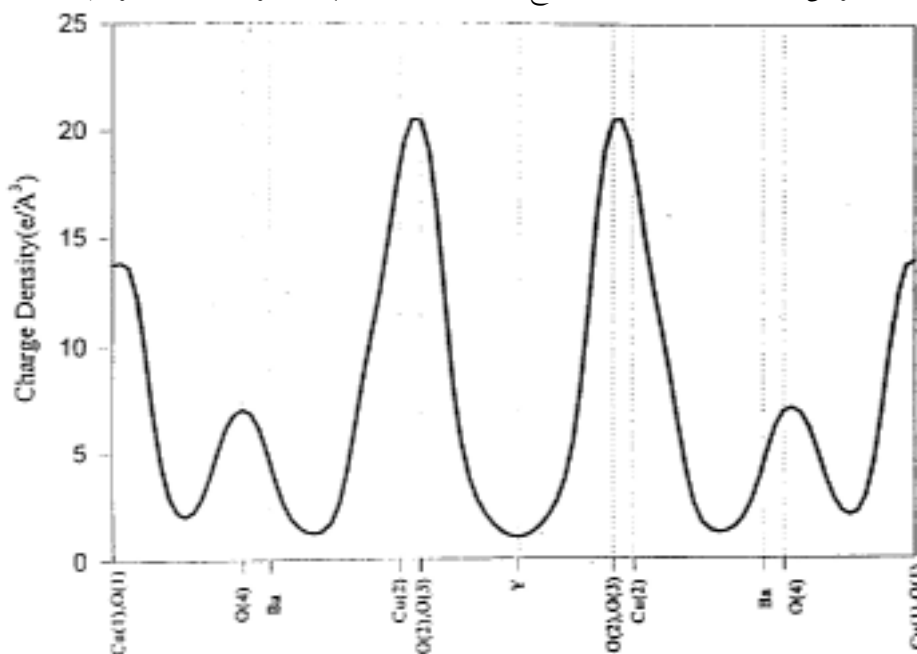
دیگر عناصر نادر زمین مانند Gd تاثیر زیادی در خواص رسانایی و ابررسانایی این ترکیب ندارد [۴۰]. از شکل ۷ دیده می شود که به خاطر مقدار بسیار کم چگالی بار در صفحه ایتروم، این عنصر نقش کم اهمیتی در خواص رسانایی و ابررسانایی این ترکیب دارد. بنابراین جایگزین کردن آن با عناصر دیگر می تواند در تغییر خواص آن تاثیر کمی داشته باشد. برای داشتن تصویری بهتر از توزیع چگالی بار در راستای z این ترکیب، مقدار کل چگالی بار در هر صفحه موازی با صفحات  $CuO_2$  در راستای z را محاسبه کرده و آنها را برحسب z رسم کرده ایم. نتایج این محاسبات در شکل ۸ نشان داده شده است. این نتایج طوری بهنجار شده اند که سطح زیر منحنی برای مقدار کل بار الکترونی موجود در سلول واحد (۸۲ الکترون) باشد. در راستای z، مؤلفه z مکان عناصر این ترکیب مشخص شده است. از این شکل به طور واضح اهمیت صفحات  $CuO_2$  و زنجیره های Cu-O در مقابل با صفحات Y و BaO دیده می شود زیرا صفحات  $CuO_2$ ، زنجیره های Cu-O و فضای اطراف آنها بیشترین مقدار چگالی بار ترکیب را در خود جای داده اند. همچنین از این تصویر دیده می شود که اریتهای اتمی بیشتر به فضای داخل صفحه ای کشیده شده اند تا به فضای بین

این شکل دیده می شود. در مقیاس رسم شده، هیچ چگالی باری از اتمهای Y و Ba در این صفحات موجود نیست که این امر سبب کاهش چگالی بار در راستای z و در نتیجه کاهش رسانندگی در این راستا می شود. این مشاهدات نتیجه می دهد که رسانش الکترونی در جهت z در این ترکیب کمتر از رسانش الکترونی موازی با صفحات xy است که با نتایج تجربی نیز تایید شده است [۷]. نزدیک بودن اتم O(۴) به  $Cu(1)$  باعث همپوشانی بیشتر بین آنها در مقایسه با اتمهای  $Cu(2)$  و O(۴) شده است.

توزیع چگالی بار در صفحات  $CuO_2$ ، BaO و Y و زنجیره های Cu-O در شکل ۷ نشان داده شده است. صفحات  $CuO_2$ ، زنجیره های Cu-O، صفحات BaO و Y به ترتیب دارای بیشترین مقدار چگالی بار در این ترکیب می باشند. از این مشاهدات نتیجه می شود که صفحات  $CuO_2$  در خواص الکترونی و از جمله رسانش در حالت های هنجار و ابررسانایی از اهمیت ویژه ای در این ترکیب برخوردار است. اهمیت این صفحات در ترکیبات ابررساناهای دمای بالا در حالت هنجار و ابررسانایی توسط تحقیقات تجربی تایید شده است. همچنین نتایج آزمایشها نشان می دهد که جایگزین کردن عنصر ایتروم با



شکل ۷. توزیع چگالی بار الکترونی در صفحات (الف)  $\text{CuO}_2$ ، (ج) Y و (د) BaO و (ب) زنجیره‌های Cu-O ترکیب Y-۱۲۳ در تقریب LDA.



شکل ۸. توزیع چگالی بار الکترونی سلول واحد ترکیب Y-۱۲۳ در راستای z در تقریب LDA.

پذیری می‌باشد. مقدار کم چگالی بار در فضاها بین صفحه‌ای همچنین نشان دهنده رسانایی کم این ترکیب در راستای c

صفحه‌ای. این امر نشان دهنده ناهمسانگردی در راستای c نسبت به راستاهای a و b، بخصوص ناهمسانگردی در تراکم

نسبت به راستاهای  $a$  و  $b$  می‌باشد.

پس از انجام محاسبات ساختار نوار انرژی، چگالی حالت‌های الکترونی و چگالی بار در تقریب LDA، محاسبات را با اعمال تصحیحات گرادیانی (LDA+GGC) تکرار کرده و نتایج این تصحیح را بررسی می‌کنیم. این تصحیحات فقط در محاسبه انرژی تبادل-همبستگی انرژی کل انجام شده و از همان شبه پتانسیل‌های LDA استفاده شده است.

ساختار نوار انرژی با تصحیحات گرادیانی محاسبه شده است. از مقایسه آن با نتایج در تقریب LDA (شکل ۳) دیده شده است که شکل کلی آنها به جز در جزئیات کوچک دارای تشابه زیادی می‌باشند. در این محاسبه، پهنای نوارهای مغزی  $O(2s)$ ، ظرفیت  $O(2p)$  &  $Cu(3d)$  و برانگیخته  $Ba(5s)$  &  $Y(4d)$  به ترتیب به مقادیر  $2.265$ ،  $9.189$  و  $3.894$  الکترون ولت کاهش یافته است که تغییرات آن با محاسبه LDA در حدود دهم الکترون ولت می‌باشد.

برای مقایسه بهتر تقریب LDA با LDA+GGC نوارهای انرژی نزدیک تراز فرمی در محدوده  $1eV$  تا  $3eV$  نسبت به تراز فرمی در شکل ۹ نشان داده شده است. همان طور که از شکل دیده می‌شود نوارها به طور جزئی اختلاف دارند. در تصحیح GGC نیز چهار نوار (۱ تا ۴) تراز فرمی را قطع می‌کنند. با اعمال تصحیحات گرادیانی نوارهای برانگیخته به انرژیهای بالاتر انتقال یافته و یک شکاف انرژی غیرمستقیم در نقاط  $\Gamma$  و  $S$  به اندازه  $0.131eV$  به وجود آمده است. شکاف انرژی ترکیب در  $S$  از مقدار  $0.213$  در تقریب LDA، به مقدار  $0.406eV$  در تقریب LDA+GGC افزایش یافته است. بیشترین تفاوت تصحیح GGC با تقریب LDA در نقطه  $S$  می‌باشد. نوارهای ۲ و ۳ در این نقطه کمی به یکدیگر نزدیکتر شده و شکاف بین نوارهای ۳ و ۴ اندکی افزایش یافته است.

شکل ۱۰ چگالی کل حالت‌های الکترونی نوارهای ظرفیت را در تقریب‌های LDA و LDA+GGC نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که همانند ساختار نورا انرژی، این دو محاسبه در جزئیات با یکدیگر اختلاف دارند. بیشینه تیز  $D$  (در شکل ۵) به حالت‌های با انرژی پایینتر توزیع شده و یک ناحیه تقریباً تخت در محدود  $2eV$  تا  $0.5eV$  به وجود آورده است. شکل کلی چگالی حالت‌ها در تصحیح گرادیانی به اندازه  $0.1 eV$  به سمت تراز فرمی جابه جا شده است. اختلاف انرژی بیشینه ون-هو با

انرژی تراز فرمی از  $0.1eV$  در تقریب LDA به مقدار  $0.07eV$  کاهش یافته است. در مجموع، شکل کلی چگالی حالت‌ها در این دو محاسبه تقریباً یکسان و فقط توزیع چگالی حالت‌ها کمی تغییر کرده است.

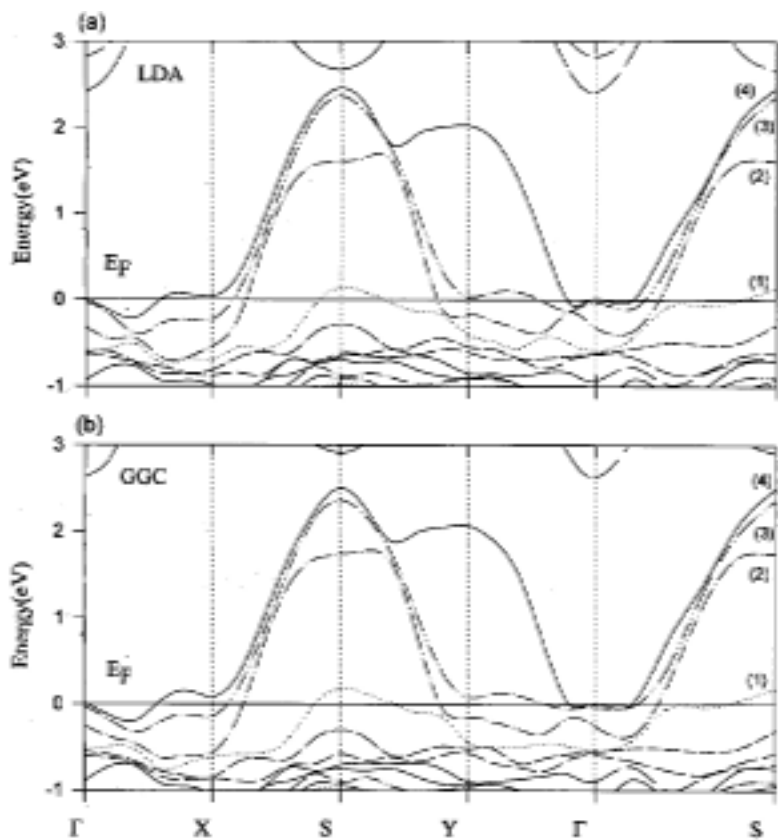
محاسبات چگالی بار با تصحیح گرادیانی در سلول واحد انجام شده است. توزیع چگالی بار غیر از صفحه ایتريوم در بقیه صفحات به طور قابل ملاحظه‌ای با توزیع آن در تقریب LDA یکسان می‌باشد. مقایسه بین توزیع چگالی بار در صفحه ایتريوم در تقریب چگالی موضعی و تصحیح گرادیانی در شکل ۱۱ نشان داده شده است. با توجه به کوچک بودن مقدار بار داخل این صفحه، این تصحیح خیلی کوچک است.

### ۴.۳. محاسبات اعمال فشار بر ترکیب $Y-123$ و بحث

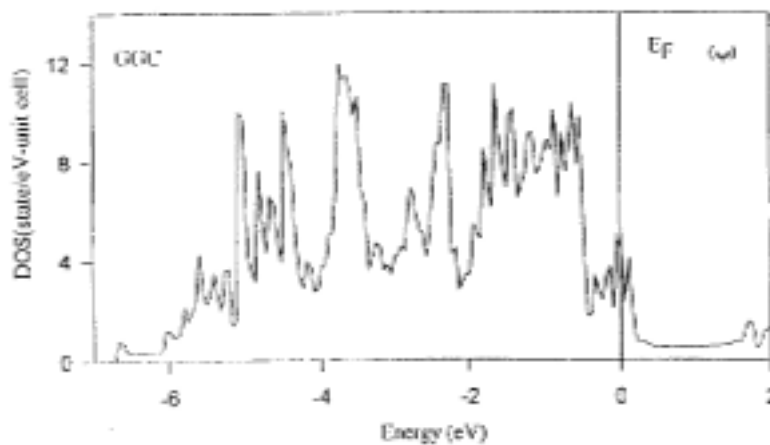
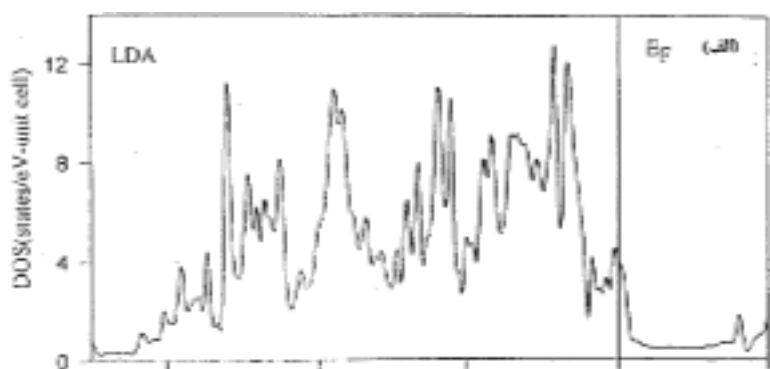
در بخش گذشته محاسبات ساختار الکترونی ترکیب  $Y-123$  در فشار متعارف انجام شد. با توجه به تغییرات کوچک به وجود آمده در تصحیح GGC، به نظر می‌رسد که محاسبات در تقریب LDA برای بررسی خواص الکترونی این ترکیب کافی باشد. در این بخش محاسبات ساختار نوار انرژی، چگالی کل حالت‌های الکترونی و چگالی بار الکترونی را برای فشارهای بالا و فشار متعارف ارایه داده و تغییرات آنها با اعمال فشار را بررسی خواهیم کرد. همچنین در مورد تغییرات مقدار حامل‌های حفره در صفحات  $CuO_2$  و زنجیره‌های  $Cu-O$  و تغییرات مکان یونها با اعمال فشارهای بالا را بحث خواهیم کرد. در پایان این بخش نتایج به دست آمده مدول حجمی و حجم تعادلی را ارایه می‌کنیم و این محاسبات را با محاسبات دیگر و گزارش‌های تجربی مقایسه خواهیم کرد.

ساختار نوار انرژی ترکیب  $Y-123$  در فشارهای  $0$  و  $5GPa$  برای خطوط با تقارن بالا در منطقه اول بریلوئن و در مسیر  $\Gamma-X-S-Y-\Gamma-S$  (در صفحه  $k_z=0$ ) در تقریب LDA محاسبه شده است. از مقایسه آنها با شکل ۳ دیده می‌شود که  $36$  نوار ظرفیت پایینی به مقدار کوچکی تغییر کرده‌اند. در حالی که نوارهای نزدیک تراز فرمی به طور قابل ملاحظه‌ای تغییر کرده‌اند. همانند فشار متعارف، پهنای نوارهای ظرفیت در  $S$  بیشترین مقدار و در  $\Gamma$  دارای کمترین مقدار می‌باشد.

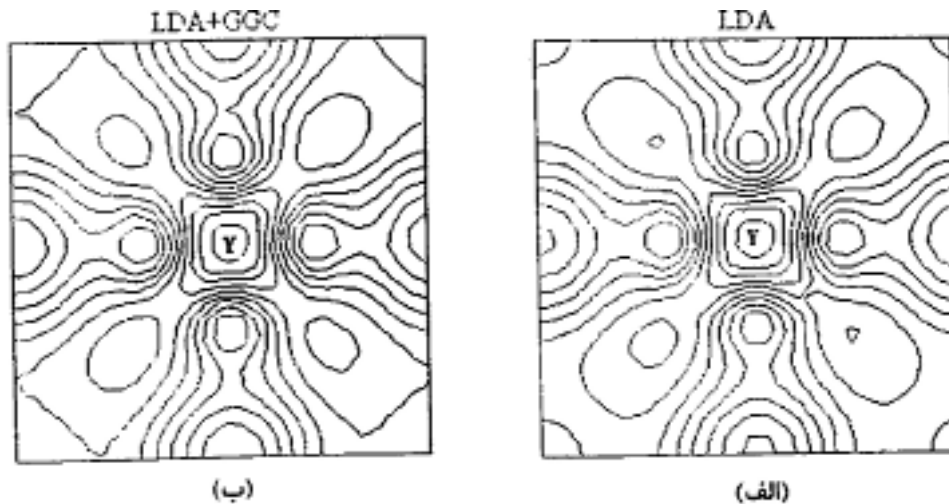
به دلیل اهمیت زیاد نوارهای متقاطع تراز فرمی و نقش مهم آنها در خواص فیزیکی و الکترونی ترکیب، آنها را به طور



شکل ۹. ساختار نوار انرژی ترکیب  $Y-123$  در نزدیکی تراز فرمی در تقریب (الف) LDA و (ب) LDA+GGC.



شکل ۱۰. چگالی حالت‌های الکترونی نوارهای ظرفیت ترکیب  $Y-123$  در تقریب (الف) LDA و (ب) LDA+GGC.



شکل ۱۱. توزیع چگالی بار در صفحه ایتريوم ترکیب Y-123 در تقریب (الف) LDA و (ب) LDA+GGC.

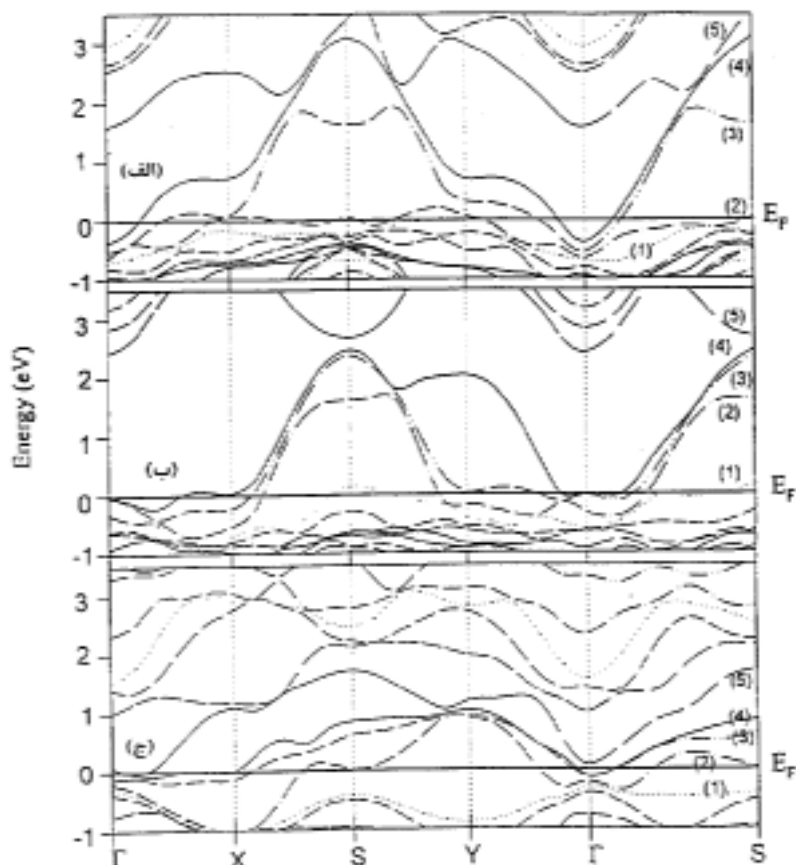
یکنواخت تر شده است. چگالی حالتها به طور گسترده در محدوده چند الکترون ولت زیر تراز فرمی با حالتی با انرژی بالاتر و پایتتر توزیع شده است.

اطلاعات مهمی از خواص حالتی هنجار و ابررسانایی و ابررساناهای دمای بالا را می توان با جستجوی موقعیت همه اتمها در سلول واحد با اعمال فشار و آلیش شیمیایی به دست آورد. به طور مثال در کار جرگنسن و همکارانش [۲۰] یک همبستگی بین تغییرات  $T_c$  و تغییرات فاصله های اتمی Cu-O، Ba-O و Cu(2)-Cu(2) با کاهش اکسیژن در نمونه های ( $0 < \delta < 1$ )  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  به دست آمده است. در گزارشی دیگر، میسلی و همکارانش [۴۱]  $T_c$  را به عنوان تابعی ساده از طول باند Cu(1)-O(4) در Y-123 با تغییر اکسیژن و آلیش کبالت (Co) به دست آورده اند. همچنین از تغییرات طول باندهای Cu(2)-O(4) و Cu(1)-O(4) با فشار برای توجیه تغییرات  $T_c$  با فشار  $dT_c/dp$  و اختلاف  $dT_c/dp$  در ترکیبهای  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  و  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  استفاده شده است [۲۲]. بنابراین، نتیجه شده است که طول باندهای Cu-O به ویژه باندهای Cu(2)-O(4) و Cu(1)-O(4) در توزیع چگالی بار در ترکیب Y-123 مؤثر می باشند. بنابراین، طول باندهای مهم و توزیع چگالی بار در ترکیب را محاسبه کرده ایم.

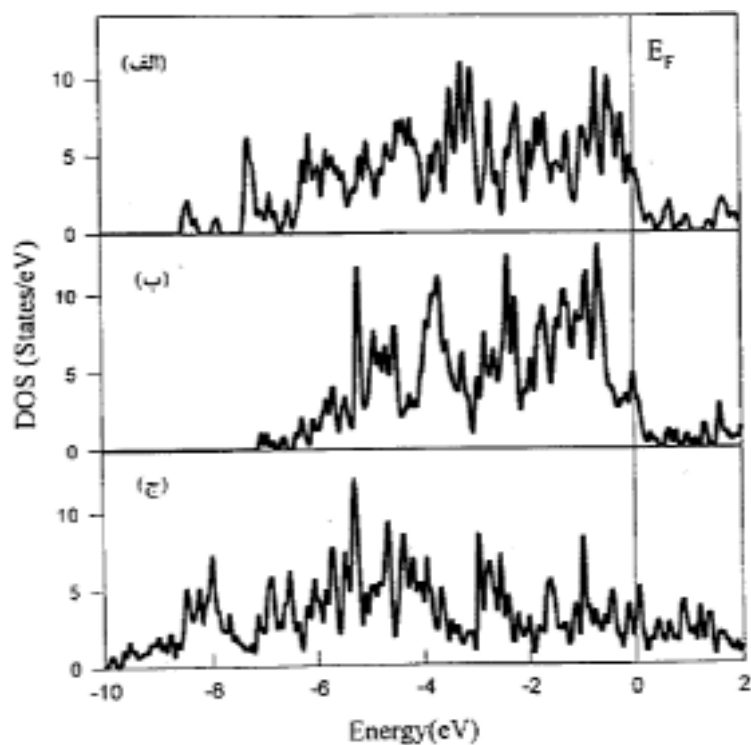
در اولین تقریب، مختصات اتمها را می توان با مقادیر پارامترهای شبکه ای در فشار دلخواه مقیاس کرده، سپس مکان تعادلی یونها را می یابیم. شکل ۱۴ تغییر فاصله های مهم O(4)-Cu(1)، Cu(2)-O(4) و Cu(2)-Cu(2) با اعمال فشار را در

مشروحتری مورد بحث قرار می دهیم. ساختار نوار انرژی ترکیب Y-123 در فشارهای متعارف +5GPa و -5GPa در نزدیکی تراز فرمی در شکل ۱۲ نشان داده شده است. ساختار نوار انرژی در فشار متعارف از بخش ۳،۳ گرفته شده است. از مقایسه آنها دیده می شود که برخلاف نوارهای پایین ظرفیت، این نوارها با اعمال فشار به طور قابل ملاحظه ای تغییر کرده اند. همانند فشار متعارف، در فشارهای +5GPa و -5GPa نیز چهار نوار تراز فرمی را قطع می کنند. اگرچه در فشار -5GPa، نوار ۱ کاملاً به زیر تراز فرمی کشیده می شود، نوار ۵ که مربوط به اتم Ba می باشد تراز فرمی را در نزدیکی نقطه  $\Gamma$  قطع می کند. پراکندگی نوارها در فشار +5GPa در مقایسه با فشار متعارف افزایش یافته است و باندهای ظرفیت و برانگیخته در یکدیگر فرو رفته اند. با توجه به نزدیک شدن اتمها در فشار +5GPa و افزایش برهمکنش آنها این رفتار مورد انتظار است. در فشار -5GPa نوارها تخت تر شده که نشان از کاهش برهمکنش بین اتمها دارد. این مطلب نیز مورد انتظار است، زیرا با افزایش فاصله بین اتمها، نوارهای جامد به ترازهای اتمی تخت میل می کنند.

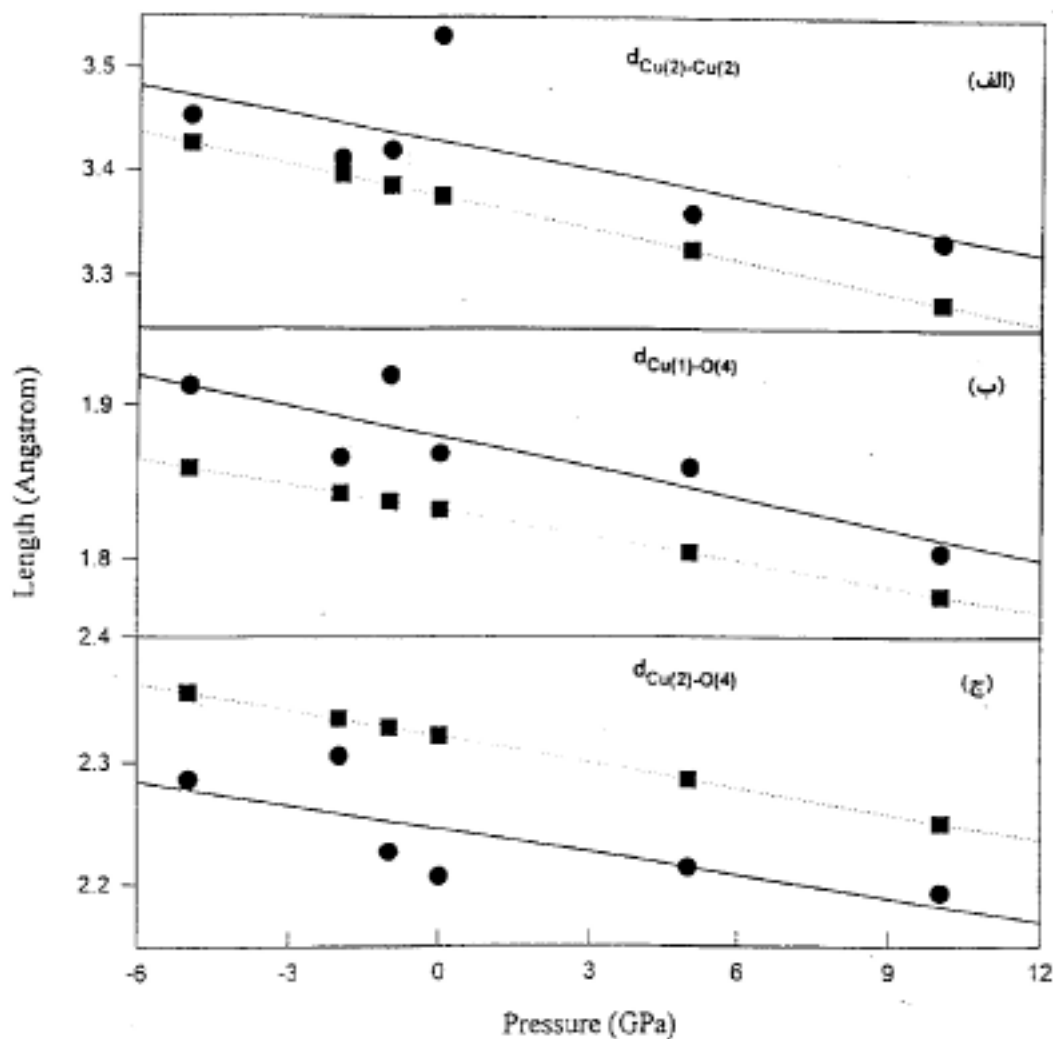
چگالی کل حالتی الکترونی محاسبه شده در فشار متعارف +5GPa و -5GPa در شکل ۱۳ نشان داده شده است. نتیجه فشار متعارف از بخش ۳،۳ گرفته شده است. با بررسی شکل دیده می شود که چگالی حالتها در فشار +5GPa به مقدار تقریباً یک الکترون ولت نسبت به فشار متعارف به مقادیر انرژی پایتتر انتقال یافته است. در فشار -5GPa چگالی حالتها پهن و



شکل ۱۲. ساختار نوار انرژی ترکیب  $Y-123$  در فشارهای (الف)  $+5\text{GPa}$ ، (ب) متعارف و (ج)  $-5\text{GPa}$  در نزدیکی تراز فرمی در تقریب LDA.



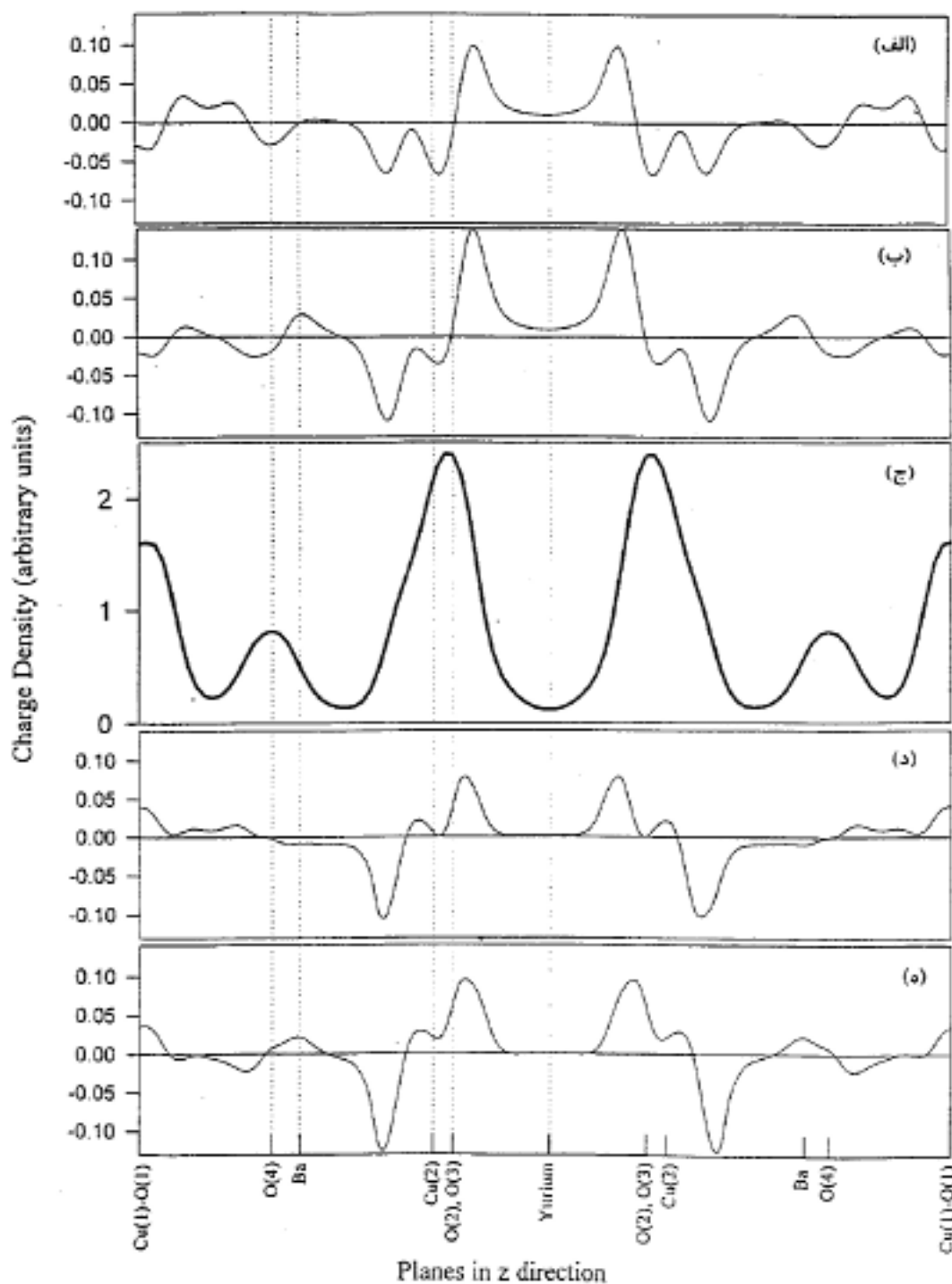
شکل ۱۳. چگالی کل حالت‌های الکترونی نوارهای ظرفیت ترکیب  $Y-123$  در فشارهای (الف)  $+5\text{GPa}$ ، (ب) متعارف و (ج)  $-5\text{GPa}$  در تقریب LDA.



شکل ۱۴. تغییرات فاصله بین صفحات  $\text{CuO}_2$ ، (الف) صفحات  $\text{Cu(1)}$  و  $\text{O(4)}$ ، (ب) اتمهای  $\text{Cu(1)}$  و  $\text{O(4)}$  و (ج) اتمهای  $\text{Cu(2)}$  و  $\text{O(4)}$  بر حسب فشار در ترکیب  $\text{Y-123}$  قبل (مربع) و بعد (دایره) از بهینه کردن مکان یونها.

مقدار چگالی بار در صفحات موازی با صفحه  $xy$  (معادل با صفحه  $ab$  در ساختار شبکه‌ای) در راستای  $z$  محاسبه می‌شوند. با توجه به کوچک بودن تغییر چگالی بار در فشار مورد نظر نسبت به فشار متعارف، اختلاف آنها نسبت به فشار متعارف را محاسبه کرده‌ایم. نتایج این محاسبه در شکل ۱۵ نشان داده شده است. تصویر (ج) این شکل توزیع چگالی بار در فشار متعارف است که از بخش ۳،۳ گرفته شده است. همان طور که در شکل ۱۵ دیده می‌شود، بیشترین چگالی بار در صفحات  $\text{CuO}_2$  و زنجیره‌های  $\text{Cu-O}$  می‌باشند و اربیتالها بیشتر به داخل صفحات کشیده شده‌اند تا در بین صفحات، و در نتیجه سبب یک ناهمسانگردی در راستای  $a$  و  $b$  نسبت به راستای  $c$ ، به ویژه ناهمسانگردی در مقاومت الکتریکی و تراکم پذیری در این

حالت مقیاس شده و بعد از به دست آوردن مکان تعادلی یونها نشان می‌دهد. همان گونه که از شکل دیده می‌شود صفحات  $\text{CuO}_2$  از یکدیگر دور شده و در نتیجه فواصل بین اتمهای  $\text{Cu}$  در زنجیره  $\text{Cu-O}$  ( $\text{Cu(1)}$ ) و اتمهای  $\text{Cu}$  در صفحه  $\text{CuO}_2$  ( $\text{Cu(2)}$ ) کاهش می‌یابد. این کاهش خالص در فاصله  $\text{Cu(1)}$  و  $\text{Cu(2)}$  ناشی از فشرده شدن پیوند نرمتر  $\text{Cu(2)-O(4)}$  و بزرگتر شدن پیوند سخت‌تر  $\text{Cu(1)-O(4)}$  می‌باشد. این نتیجه در همخوانی با کار تجربی جورگنسن و همکارانش می‌باشد [۲۲]. این تغییرات باعث تغییر توزیع چگالی بار در این ترکیب، بخصوص در صفحات  $\text{CuO}_2$  و زنجیره‌های  $\text{Cu-O}$  می‌شود که در زیر بحث خواهد شد. پس از رسیدن ترکیب به حالت پایه در فشارهای مورد نظر،



شکل ۱۵. توزیع چگالی بار الکترونی و ترکیب Y-۱۲۳ در راستای Z (c شبکه‌ای) در (ج) فشار متعارف و اختلاف بار، نسبت به فشار متعارف، در فشارهای (الف)  $p=+10$ ، (ب)  $p=+5$ ، (د)  $p=-2$  و (هـ)  $p=-5$  GPa در تقریب LDA.

صفحات  $\text{CuO}_2$  از یکدیگر دور می‌شوند (شکل ۱۴). مشاهده می‌شود که با افزایش فشار، چگالی بار الکترونی در صفحات  $\text{CuO}_2$  (بین مکانهای  $\text{Cu}(2)$ ،  $\text{O}(3)$  و  $\text{O}(2)$  در شکل ۱۵) و

راستاها می‌شود. همچنین به خاطر مقدار زیاد چگالی بار در صفحات  $\text{CuO}_2$  نسبت به صفحات BaO و فاصله تقریباً مساوی بین صفحات  $\text{CuO}_2$ -BaO و  $\text{CuO}_2$ - $\text{CuO}_2$ ، با اعمال فشار،



(کاهش) یافته در صفحات و زنجیره‌ها با اعمال فشار مثبت (منفی)، نتایج در شکل‌های ۱۶ و ۱۷ نشان داده شده‌اند. در این شکل‌ها، توزیع چگالی بار در صفحات  $\text{CuO}_2$  و زنجیره‌های  $\text{Cu-O}$  در فشار متعارف و تفاوت آنها با شرایط اعمال فشار نشان داده شده‌اند. چگالی بار در فشار متعارف در همخوانی خوبی با نتایج پراش پودری اشعه  $X$  می‌باشد [۴۳]. همان طور که از این شکل‌ها دیده می‌شود، افزایش حفره‌ها در صفحات  $\text{CuO}_2$  با اعمال فشار بیشتر در مکان اتم‌های  $\text{Cu}$  توزیع می‌شود. در حالی که در مورد زنجیره‌های  $\text{Cu-O}$  توزیع حفره‌های افزایش یافته در مکان اتم‌های  $\text{Cu}$  و  $\text{O}$  می‌باشد.

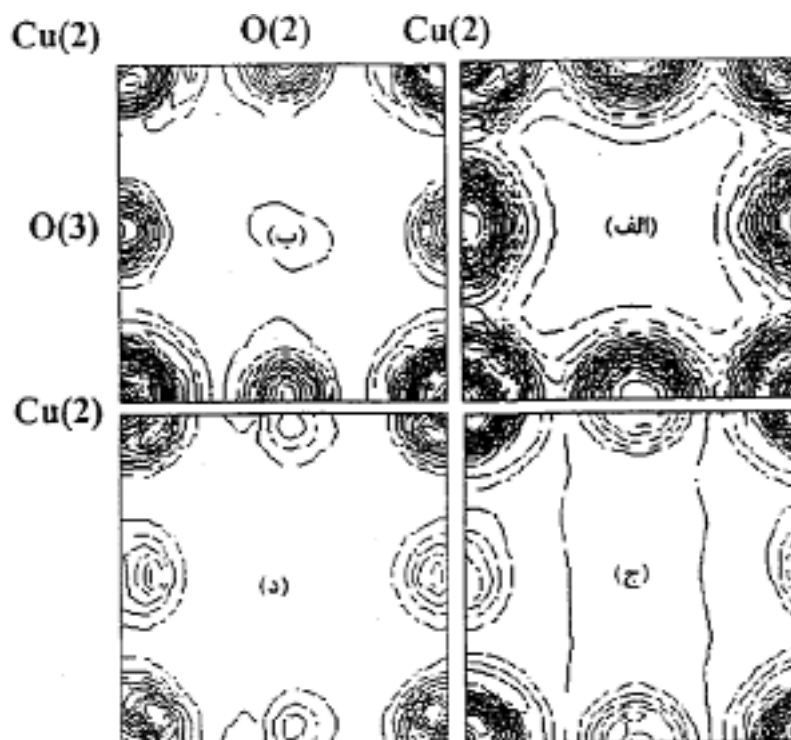
تغییرات مقدار حفره‌ها با اعمال فشار در صفحات  $\text{CuO}_2$  و زنجیره‌های  $\text{Cu-O}$  در شکل ۱۸ نشان داده شده است. از این شکل افزایش مقدار حفره‌ها با اعمال فشار هم در صفحات  $\text{CuO}_2$  و هم در زنجیره‌های  $\text{Cu-O}$  مشاهده می‌شود، اگرچه مقدار افزایش در صفحات  $\text{CuO}_2$  از مقدار آن در زنجیره‌های  $\text{Cu-O}$  بیشتر است. تغییر مقدار حفره‌ها ( $n_H$ ) با فشار ( $dn_H/dp$ ) در فشارهای مثبت برای صفحات  $\text{CuO}_2$  و زنجیره‌های  $\text{Cu-O}$  به ترتیب مقادیر  $0.0054$  و  $0.0028$  حفره بر سلول واحد  $\text{GPa}$  به دست آمده است. مقدار ( $dn_H/dp$ ) در صفحات  $\text{CuO}_2$  در مرتبه بزرگی نتایج گزارش‌های تجربی [۱۷ و ۲۲] و محاسباتی [۴۴] می‌باشد. این مقدار برای مقدارهای مختلف اکسیژن در ترکیب  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  متفاوت است. جوگنسن و همکارانش برای  $\delta=0.07$  و  $\delta=0.4$  به ترتیب مقادیر ( $dn_H/dp$ ) در صفحات  $\text{CuO}_2$  را  $0.008$  و  $0.0065$  حفره بر سلول واحد  $\text{GPa}$  گزارش کرده‌اند [۲۲]. محاسبات انجام شده در ترکیب  $\text{Y-123}(\delta=0)$ ، این مقدار را  $0.0047$  حفره بر سلول واحد  $\text{GPa}$  - نتیجه داده است [۴۳]. این نتایج به علاوه نتیجه کار حاضر نشان می‌دهد که ( $dn_H/dp$ ) در این ترکیب با افزایش مقدار اکسیژن کاهش می‌یابد. این نتیجه کاهش  $dT/dp$  با افزایش مقدار اکسیژن در این ترکیب را توجیه می‌کند. اگرچه برای  $\delta$  کوچک، به دلیل مقدار بهینه چگالی حفره‌ها در صفحات  $\text{CuO}_2$ ، مقدار  $dT/dp$  خیلی کوچکتر است.

به منظور به دست آوردن مدول حجمی ( $B_0$ ) (عکس تراکم پذیری حجمی) و حجم تعادلی سلول واحد ( $V_0$ ) مقادیر انرژی کل را به صورت تابعی از حجم، با استفاده از معادله حالت مورناگان [۴۵] برازش داده‌ایم. نتیجه این برازش در شکل ۱۹

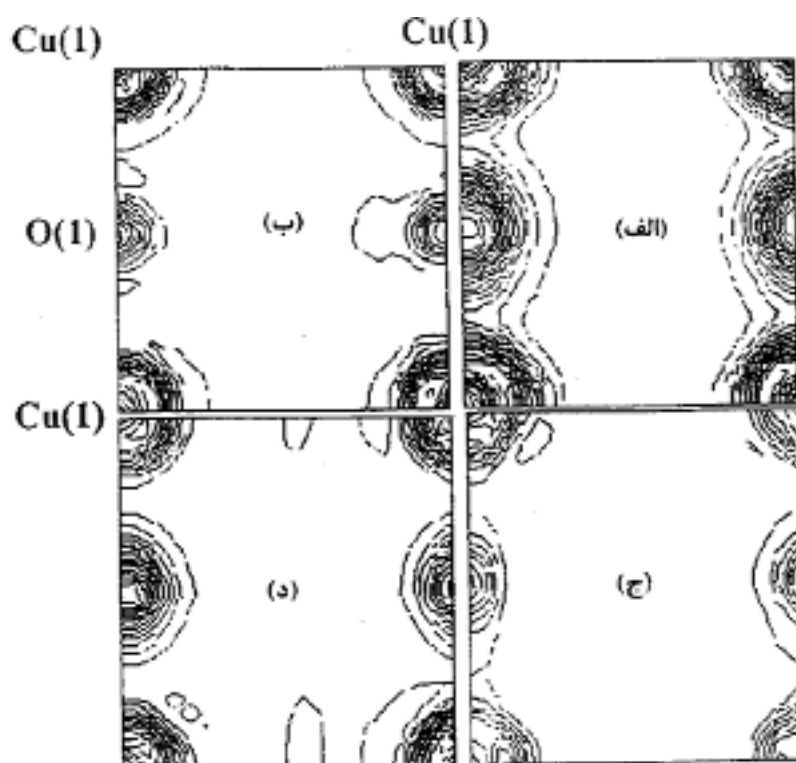
زنجیره‌های  $\text{Cu-O}$  کاهش می‌یابد، که به معنی آن است که مقدار حفره‌ها در این صفحات با افزایش فشار افزایش می‌یابند. در فشارهای مثبت چگالی بار الکترونی در این صفحات کاهش می‌یابد، در حالی که در فشارهای منفی این مقدار افزایش می‌یابد. این تغییر علامت بار اضافه شده در صفحات  $\text{CuO}_2$  و زنجیره‌های  $\text{Cu-O}$  اثر ذاتی فشار می‌باشد. در حالی که قله و چاه ایجاد شده در نزدیکی صفحات  $\text{CuO}_2$  که با تغییر علامت فشار تغییر علامت نمی‌دهد، اثر ذاتی فشار نیست. علت بوجود آمدن آنها افزایش بزرگ فاصله صفحات  $\text{CuO}_2$  برای فشار متعارف نسبت به فشارهای دیگر می‌باشد که از شکل ۱۴ دیده می‌شود.

این مشاهدات در همخوانی با گزارش یوشیدا و همکارانش [۲۶] در مورد اندازه‌گیری مقاومت در صفحات  $\text{CuO}_2$  و زنجیره‌های  $\text{Cu-O}$  می‌باشد. آنها نتیجه گرفتند که با اعمال فشار، مقدار حامل‌های حفره هم در صفحات  $\text{CuO}_2$  و هم در زنجیره‌های  $\text{Cu-O}$ ، مشابه با آرایش شیمیایی، افزایش می‌یابد. این نتیجه نشان می‌دهد که افزایش حفره‌ها در صفحات  $\text{CuO}_2$  تنها دلیل برای توجیه تغییرات  $T_c$  با فشار در این ترکیب نیست، و بنابراین به نظر می‌رسد که نظریه PICT برای توجیه آن کفایت نمی‌کند. همان طور که در مقدمه نیز بیان شد، این نتیجه برای دیگر ترکیبات ابررساناهای دمای بالا نیز گرفته شده است. سینگ و پیکت [۲۷] با انجام محاسبات نواری انرژی در تقریب LDA برای ترکیب  $\text{HgBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ، در فشار متعارف و فشار  $9/2 \text{GPa}$ ، پیشنهاد کردند که تغییرات تراز آرایش با فشار ممکن نیست تنها پاسخ برای تغییرات بزرگ  $T_c$  با فشار در این ترکیب باشد. اندازه‌گیری اثر فشار بر  $T_c$  نمونه‌های  $\text{Hg}_{1-x}\text{Au}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-\delta}$  بلوکهای ذخیره کننده و صفحات اکسیدمس تنها دلیل برای افزایش  $T_c$  با فشار نیست [۲۴]. همچنین اندازه‌گیری تحت فشار هیدرواستاتیک ترکیب  $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7/8}$  نشان می‌دهد که نظریه PICT نقش مهمی را در  $dT/dp$  بازی نمی‌کند و تغییرات بزرگ  $dT/dp$  مشاهده شده وابسته به پارامترهای دیگری جز چگالی بار می‌باشد [۲۵]. به علاوه، پرآلی و همکارانش [۴۲] با دیدگاه شرط کوچک بودن بردار موج  $q$  نشان داده‌اند که انتقال بار فقط در ترکیبات با آرایش کم رخ می‌دهد.

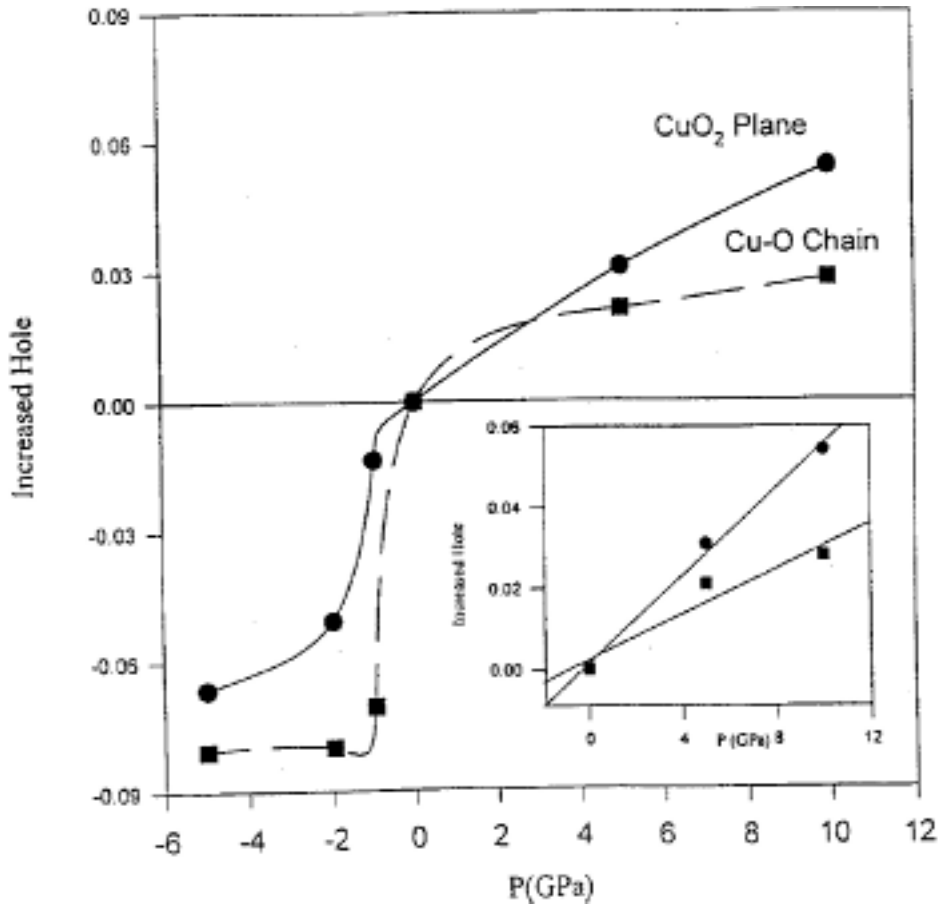
برای مشاهده توزیع چگالی بار حامل‌های حفره افزایش



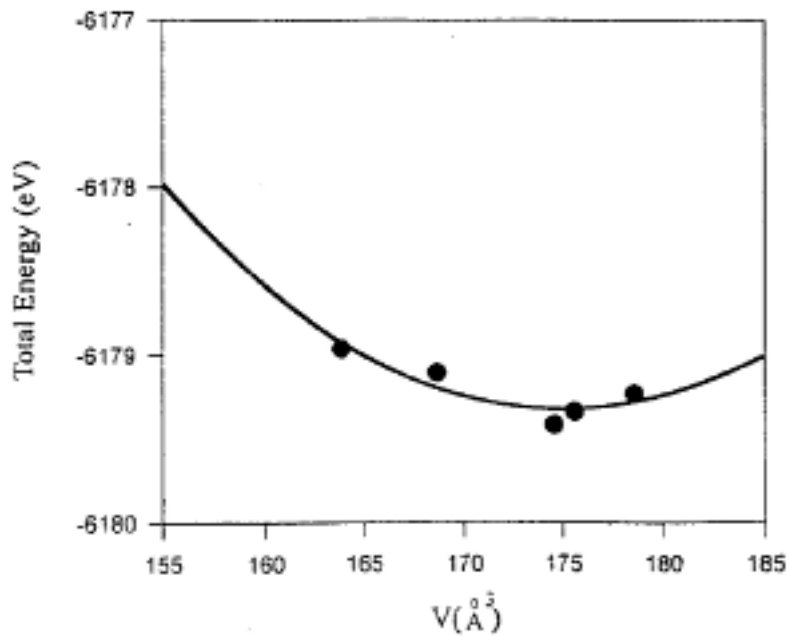
شکل ۱۶. کانتورهای رسم شده چگالی بار صفحه  $\text{CuO}_2$  ترکیب Y-۱۲۳ در (الف) فشار متعارف و اختلاف بار، نسبت به فشار متعارف، در فشارهای (ب)  $p=+10$ ، (ج)  $p=+5$  و (د)  $p=-5$  GPa در تقریب LDA



شکل ۱۷. کانتورهای رسم شده چگالی بار زنجیره‌های Cu-O ترکیب Y-۱۲۳ در (الف) فشار متعارف و اختلاف بار، نسبت به فشار متعارف، در فشارهای (ب)  $p=+10$ ، (ج)  $p=+5$  و (د)  $p=-5$  GPa در تقریب LDA.



شکل ۱۸. تغییرات مقدار حفره‌ها در صفحات  $\text{CuO}_2$  و زنجیره‌های  $\text{Cu-O}$  ترکیب  $\text{Y-123}$  با اعمال فشار در تقریب LDA. شکل داخلی محاسبه  $(dn_h/dp)$  برای فشارهای مثبت را نشان می‌دهد.



شکل ۱۹. مقادیر محاسبه شده انرژی بر سلول واحد ترکیب  $\text{Y-123}$  به صورت تابعی از حجم در تقریب LDA. منحنی نشان‌دهنده بهترین برازش با معادله حالت مورناگان [۴۵] است.

نقش کم اهمیت عنصر ایتروم در خواص الکترونی این ترکیب نیز نتیجه شده است. با به کار بردن تصحیحات گرادیانی (GGC) در محاسبات انرژی کل، نتیجه شده است که این تصحیح تغییرات کوچک را در نتایج محاسبات در تقریب LDA وارد می‌کند و از آنجا به نظر می‌رسد که تقریب LDA برای بررسی خواص این ترکیب کافی باشد.

محاسبات تحت فشار این ترکیب در تقریب LDA انجام شده است. تغییرات ساختار نوار انرژی، چگالی حالتها، چگالی بار و طول باندها با اعمال فشار هیدرواستاتیک به شبکه بررسی شده‌اند. از انجام این محاسبات نتیجه شده است که مقدار حاملهای حفره هم در صفحات  $\text{CuO}_2$  و هم در زنجیره‌های Cu-O با اعمال فشار افزایش می‌یابد. مقدار این افزایش برای فشارهای مثبت (حقیقی) در صفحات  $\text{CuO}_2$  و زنجیره‌های Cu-O به ترتیب  $0.0054$  و  $0.0028$  حفره بر سلول واحد-GPa به دست آمده است. افزایش مقدار حفره در صفحات  $\text{CuO}_2$  با گزارشهای نظری و تجربی هم مرتبه است و در مورد زنجیره‌های Cu-O گزارشی مشاهده نشده است. این نتایج نشان می‌دهد که افزایش مقدار حفره‌ها در صفحات  $\text{CuO}_2$  تنها عامل برای تغییرات  $T_c$  با فشار در این دستگاه نیست. همچنین الگوی انتقال بار القایی فشار (PICT)، الگوی کاملی برای توجیه تغییرات  $T_c$  با فشار در این دستگاه نیست. با برآزش مقادیر انرژی کل محاسبه شده برحسب حجم سلول واحد با معادله حالت مورناگان، مدول حجمی و حجم تعادلی سلول واحد به ترتیب مقادیر  $184\text{GPa}$  و  $174/89 \text{ \AA}^3$  به دست آمده‌اند که در همخوانی با نتایج گزارشهای تجربی در این ترکیب می‌باشند.

### قدردانی

از بحثهای مفیدی که در اجرای برنامه CASTEP با آقای دکتر هادی اکبرزاده از دانشگاه صنعتی اصفهان انجام گرفته و همچنین از اجازه اجرای آن بسیار سپاسگزاری می‌شود. بخشی از این تحقیق با کمک مالی از جانب دفترهای معاونت پژوهشی و مدیر کل تحصیلات تکمیلی دانشگاه صنعتی شریف صورت گرفته است.

نشان داده شده است. مقدار B از این برآزش  $184\text{GPa}$  به دست آمده است. گزارشهای تجربی B در محدوده نسبتاً پهن  $196\text{GPa}$ – $100$  قرار گرفته‌اند [۲۲]. به نظر می‌رسد که مقادیر مختلف اکسیژن در ترکیب، شرایط و روش اعمال فشار و محدوده فشار اعمالی در آزمایش و استفاده از نمونه‌های تک بلوری و چند بلوری مهمترین عوامل در پهن شدگی بازه مقادیر B باشد. علاوه بر داده‌های تجربی برای B نتایج محاسباتی نیز موجود می‌باشد. کوبا [۴۶] و چن و همکارانش [۴۳] به ترتیب مقادیر B را،  $142\text{GPa}$  و  $129/8\text{GPa}$  محاسبه کرده‌اند. مقدار به دست آمده B در کار حاضر در محدوده بالایی مقادیر گزارش شده می‌باشد و با گزارشهای تجربی نیز همخوانی دارد [۴۷]. از این محاسبات مقدار V برابر  $174/89 \text{ \AA}^3$  به دست آمد که کمتر از  $1/1$  با مقدار تجربی آن تفاوت دارد [۱۳]. از این محاسبات نتیجه می‌شود که محاسبه حجم تعادلی سلول واحد از این روش بهتر از به دست آوردن آن با روش بهینه کردن پارامترهای شبکه‌ای در کار حاضر [۳۴] و یا کار کوبا و همکارانش [۴۶] می‌باشد.

### نتیجه گیری

با انجام محاسبات نظریه تابعی چگالی در تقریب LDA، ساختار نوار انرژی، چگالی حالتهای الکترونی و چگالی بار الکترونی محاسبه شده است. برای انجام محاسبات انرژی کل از روش شبه پتانسیل استفاده شده است. از مقایسه این نتایج با نتایج به دست آمده از روشهای دیگر مانند LMTO، LCAO، LAPW و TB نتیجه شده است که همخوانی خوبی بین آنها وجود دارد. از این همخوانی می‌توان نتیجه گرفت که روش شبه پتانسیل برای انجام محاسبات این ترکیب موفق و تعداد ۹ نقطه k و انرژی قطع  $E_c=6.0\text{eV}$  برای محاسبات انرژی کل کافی به نظر می‌رسد، که در این صورت صرفه جویی بزرگی در حجم و هزینه محاسبات این دستگاه‌های بزرگ و پیچیده می‌شود. از محاسبات چگالی بار نتیجه شده که صفحات  $\text{CuO}_2$  و زنجیره‌های Cu-O از اهمیت خاصی در خواص الکترونی به ویژه رسانایی و ابررسانایی در این ترکیبات برخوردار می‌باشند.

## مراجع

- Rajshahi University, Bangladesh, 1998), 414, and the references 10-17 therein.
17. J S Schiling and S Klotz, in *Physical Properties of High Temperature Superconductors III*, ed. D M Ginsberg (World Scientific, Singapore, 1992), 59-157.
  18. H Takahashi and N Mori, in *Studies of High Temperature Superconductors*, ed. A V Narlikar, vol. 16 (Nova Science Publishers, New York, 1996) 1.
  19. S Sadewasser, J Schiling, A P Paulikas and B W Veal, *Phys. Rev. B* **61**, 741 (2000).
  20. J D Jorgensen, B W Veal, A P Paulikas, L J Nowicki, G W Crabtree, H Ciaus, and W K Kowk, *Phys. Rev. B* **41**, 1863 (1990).
  21. R J Cava, A W Hewat, E A Hewat, B Batlogg, M Marezio, K M Rabe, J J Krajewski, W F Peck Jr. and L W Rupp Jr., *Physica C* **165**, 419 (1990).
  22. J D Jorgensen, S Pei, P Lightfoot, D G Hinks, B W Veal, B Dabrowski, A P Paulikas and R Kleb, *Physica C* **171**, 93 (1990).
  23. S W Tozer, L K Koston and E M McCarron III, *Phys. Rev. B* **47**, 8089 (1993).
  24. C Acha, M Nunez-Reguerio, S LeFloch, P Bordet, J J Capponi, C Chaillout and J L Tholence, *Phys. Rev. B* **57**, R5630 (1998).
  25. Y Cao, T L Hudson, Y S Wang, S H Xu, Y Y Xu and C W Chu, *Phys. Rev. B* **58**, 11201 (1998).
  26. K Yoshida, A I Rykov, S Tajima and I Terasaki, *Phys. Rev. B* **60**, R15035 (1999).
  27. D J Singh and W E Pickett, *Physica C* **233**, 237 (1994).
  28. J Perdew, A Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
  29. J P Perdew et al., *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
  30. V Milman, M H Lee and M C Payne, *Phys. Rev. B* **49**, 16300 (1994).
  31. M C Payne, M P Teter, D C Allan, T A Arias, J D Joannopolous, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
  32. O K Andersen et al., *Physica C* **185-189**, 147 (1990); C O Rodriguez, R Weht and N E Christensen, *Physica C* **282-287**, 1621 (1997).
  33. H Kim and J Ihm, *Phys. Rev. B* **51**, 3886 (1995).
  34. M R Mohammadi zadeh, H Khosroabadi, H Akbarzadeh and M Akhavan, in *Proceedings of the First Regional Conference on Magnetic and Superconducting Materials (MSM-99)*, eds. M Akhavan, J Jensen and K Kitazawa, vol. A (World Scientific, Singapore, 2000) 251; H Khosroabadi, M R Mohammadi zadeh and M Akhavan, (to be published in *Physica C* 370, April 2002).
  35. L F Mattheiss and D R Hamann, *Solid State Commun.* **63**, 395 (1987); W E Pickett, R E Cohen and H Krakauer, *Phys. Rev. B* **42**, 8764 (1990).
  1. J G Bednorz and K A Mueller, *Z. Physik B* **64**, 189 (1986)
  2. C W Chu, *J. of Superconductivity.* **7**, 1(1994).
  3. H Shakeripour and M Akhavan, in *Proceedings of the First Regional Conference on Magnetic and Superconducting Materials (MSM-99)*, eds. M Akhavan, J Jensen and K Kitazawa, vol. A (World Scientific, Singapore, 2000) 161; H Shakeripour and M Akhavan, *Supercond. Sci. Technol.* **14**, 234 (2001).
  4. M Akhavan, *Physica C* **250**, 25 (1995); Z Yamani and M Akhavan, *Physica Status Solidi (a)* **163**, 157 (1997).
  5. Z Yamani and M Akhavan, *Physica C* **268**, 78 (1996).
  6. Z Yamani and M Akhavan, *Phys. Rev B* **56**, 894 (1997); G Zolfagharkhani, V Daadmehr, M Farzaneh, A Sedighiani and M Akhavan, in *Proceedings of the First Regional Conference on Magnetic and Superconducting Materials (MSM-99)*, eds. M Akhavan, J Jensen and K Kitazawa, vol. A (World Scientific, Singapore, 2000) 175.
  7. V Z Kresin and S A Wolf in *Fundamentals of Superconductivity*, (Plenum Press, New York and London 1990).
  8. B Bucher, J Karpinski, E Kaldis and P Wachter, *Physica C* **157**, 478 (1989).
  9. D M Ginsberg in *Physical Properties of High Temperature Superconductors*, vol. 2 (World Scientific, Singapore, 1990) Ch. 7.
  10. R Hopfengartner et al., *Physica C* **185-189**, 1281 (1991); V Daadmehr, H Naghshara and M Akhavan, in *Proceedings of the First Regional Conference on magnetic and Superconducting Materials (MSM-99)*, eds. M Akhavan, J Jensen and K Kitazawa, vol. A (World Scinetific, Singapore, 2000) 335.
  11. Y Tokura, J B Torrance, T C Haug and A I Nazzal, *Phys. Rev. B* **38**, 7156 (1998).
  12. M K Wu et al., *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
  13. C P Poole, Jr., H A Farach, R J Creswick, *Superconductivity* (Academic Press, London, 1995) 183.
  14. C O Rodriguez, R Weht and N E Christensen, *Physica C* **282-287**, 1621 (1997); W E Pickett, R E Cohen and H Krakauer, *Phys. Rev. B* **42**, 8764 (1990) (for LAPW); Y Xu, W Y Ching and K W Wong, *Phys. Rev. B* **37**, 9773 (1988) (for LCAO); O K Andersen et al., *Physica C* **185-189**, 147 (1990) (for LMTO); K Nomura and H Kamimura, *Solid State Commun.* **111**, 143 (1999) (for TB).
  15. R E Cohen, W E Pickett and H Krakauer, *Phys. Rev. B* **42**, 2051 (1990).
  16. R S Islam, S H Nag and A K M A Islam, in *Proceedings of the 12<sup>th</sup> anniversary HTS workshop*, ed. A K M A Islam, (Condensed Matter Physics,

- Physics and Materials Science of High Temperature Superconductors IV*, eds. R Kossowsky, M Jelinek J Novak (Kluwer Academic Publisher, London, 1997) 337-349.
44. X J Chen, C D Gong and Y B Yu, *Phys. Rev. B* **61**, 3691 (2000).
  45. D Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **30**, 244 (1994).
  46. R Kouba, C Ambrosch-Draxl and B Zangger, *Phys. Rev. B* **60**, 9321 (1999).
  47. J Ecke, W H Fietz, M R Dietrich, C A Wassilew, H Wuhl and R Flukiger, *Physica C* **153-155**, 954 (1988); W H Fietz, M R Dietrich and J Ecke, *Z. Phys. B Condensed Matter* **69**, 17 (1987); R Griessen, *Phys. Rev. B* **36**, 5284 (1987).
  36. A J Freeman, D L Novikov, in *Proceedings of the 10<sup>th</sup> anniversary HTS workshop*, ed. B Batlogg et al., (World Scientific, Singapore, 1996) 459.
  37. S Massidda, J Yu, A J Freeman and D D Koeling, *Phys. Lett. A* **122**, 198 (1987), B Szpunar and V H Smith, *Phys. Rev. B* **37**, 7525 (1988).
  38. F Herman, R V Kasowski and W Y Hsu, *Phys. Rev. B* **36**, 6904 (1987).
  39. W E Pickett, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 433 (1989).
  40. M Akhavan, Z Yamani, *Mat. Manu. Proc.* **13**, 811 (1998).
  41. P F Miceli et al., *Phys. Rev. B* **37**, 5932 (1988).
  42. A Perali and G Varelogiannis, *Phys. Rev. B* **61**, 3672 (2000).
  43. T Ida, W Hu, M Izumi, K Nakanishi, S Adachi, K Tanabe, S Tanaka, Y Sasago and K Uchinokura, in