

15-4-3

Bi_{2-x}Au_xSr₂CaCu₂O_{8+δ} (x = 0~0.15) 산화물 고온초전도체의 Bi 위치에 Au 혼합효과

Effect of Au Additive on The Bi Site in The Bi_{2-x}Au_xSr₂CaCu₂O_{8+δ} (x=0~0.15) Superconductors

이민수*, 최봉수 **, 이정화***, 송기영****, 정성혜****, 홍병유*****
(Min Soo Lee*, Bong Soo Choi**, Jeong Hwa Lee***, Ki Young Song****,
Sung Hae Jung****, and Byung you Hong*****)

Abstract

Samples with the normal composition, Bi_{2-x}Au_xSr₂CaCu₂O_{8+δ} (x = 0, 0.05, 0.1, 0.15) were prepared by the solid-state reaction method. The superconducting properties, x-ray powder diffraction patterns, critical temperature and microstructure of surface were measured the samples. x-ray patterns show the single phase(2212) nature of the samples. But, the peaks of 2201 at 2θ=30° and Au peak at 2θ=38.3 1° are observed in the Au additive samples. The grain size are enlarged with the increase of x. As the result of enlargement the grain size, the onset and offset critical temperature(T_c^{on}, T_c^{zero}) increased with increase of x.

Key Words : Bi_{2-x}Au_xSr₂CaCu₂O_{8+δ} , Superconductor, Au additive, T_c, SEM

1. 서 론

Bi계 산화물 고온초전도체는 1988년 1월 마에다 [1]등에 의해 발견된 후 결정구조에 대한 많은 연구가 진행되었다. 그 결과 Bi계 초전도체는 3가지의 초전도상(phase)을 가지며, 기본 결정구조는 (BiO)₂층을 갖는 층상구조로 밝혀졌다[2,3]. Bi계 산화물 고온초전도체의 3가지 상은 임계온도 T_c와 구성원자의 비율에 따라 Bi₂Sr₂CuO_{6+δ} (10 K상, 2201상), Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} (80 K상, 2212상), Bi₂Sr₂

Ca₂Cu₃O_{10+δ} (110 K 상, 2223상)으로 나누어진다 [4-6]. 이들 3가지 초전도상 중에서 2212상이 단일상(single phase) 합성이 용이하여 구성원소 중 일부를 다른 원소로 치환하는 연구나 기초적인 물성 연구 등에 가장 많이 이용되고 있다.

산화물 고온초전도체는 페로브스카이트 형태의 CuO₅ 피라미드 형태의 구조가 존재하고 CuO₅ 구조의 평면인 Cu-O면이 고온초전도체의 초전도 특성에 중요한 역할을 하며, 특히, Cu-O면의 홀(hole)농도와 임계온도 T_c가 서로 밀접한 관계가 있다고 알려져 있다[7-10]. 또한, Cu-O면의 홀 농도는 CuO₅ 구조의 정점에 존재하는 정점산소에 영향을 많이 받는 것으로 조사되고 있다. 즉, CuO₅의 정점산소는 Bi계 산화물 고온초전도체의 최상층에 있는 (BiO)₂ 층과 인접하고 있어 (BiO)₂ 층과 CuO₅의 정점산소 등의 상호작용이 Cu-O 면의 홀 농도 및 Bi계 고온초전도체의 초전도성에 영향을 미치는 것으로 생각되고 있다. 이들은 Bi계 2212

* : 한밭대학교 두뇌한국 21사업단
(대전광역시 유성구 덕명동 산 16-1 305-719
E-mail : minslee@hanbat.ac.kr)
** : 한밭대학교 정보통신·컴퓨터공학부
*** : 한밭대학교 교양과정부
**** : 한남대학교 이과대학 광·전자물리학과
*****: 성균관대학교 전기전자컴퓨터공학부
2001년 11월 21일 접수, 2001년 12월 10일 1차 심사완료
2002년 1월 29일 최종 심사완료

상과 2223 상에서 의 Bi 위치에 일부 Pb를 치환하면 보다 안정된 단일상의 고온초전도체를 얻을 수 있다는 결과들로 확인 할 수 있다[11-14]. 따라서, (BiO)₂ 층의 산소량 및 구조 등은 Bi계 고온초전도체의 초전도성에 매우 중요한 역할을 하는 것으로 생각된다. 그러므로 (BiO)₂ 층을 형성하는 Bi 원소에 다른 원소를 치환하거나 Bi 원소의 양을 변화 시킴에 따른 초전도성의 변화에 대한 많은 연구들이 진행되어져 왔다[15-21]. 특히, Bi계 2212상 있어서 +3가인 Bi 자리 일부를 +2가의 Pb로 치환시키면 임계온도 T_C가 증가한다고 알려져 있다[11]. 이에 반하여 Pb와 반대적인 물리적 특성을 갖고 있는 Au 치환효과에 관한 연구는 거의 찾아볼 수 없다. 즉, Pb가 Bi보다 커다란 이온반경과 낮은 원자가(Pb²⁺, Bi³⁺) 및 낮은 전기음성도를 갖고 있다. 이에 반하여 Au는 Bi보다 작은 이온반경과 높은 원자가(Au⁴⁺, Bi³⁺) 및 높은 전기음성도를 갖고 있다.

본 연구에서는 고상반응법(solid-state reaction)으로 Bi 자리의 일부를 Au로 치환한 Bi_{2-x}Au_xSr₂CaCu₂O_{8+δ}(x = 0, 0.05, 0.1, 0.15)의 시편을 합성하였다. 또한, 치환에 따른 결정구조의 변화와 초전도 특성 및 SEM 사진 관찰을 통한 표면의 미세구조에 대한 연구를 진행하였다.

2. 실험

본 실험에서는 Bi계 산화물초전도체 2212상의 단일상(single phase)의 시료를 얻는 것이 절대적인 조건이다. 2212 단일상 시편은 Bi_{2-x}Au_xSr₂CaCu₂O_{8+δ}(x = 0, 0.05, 0.1, 0.15)의 출발 조성비로 99.99 %의 순도를 갖는 Bi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃, Au₂O₃, CuO 분말 시약을 사용하여 고상 반응법으로 합성하였다. 시료합성은 위의 출발 조성비율로 각 시약을 섞어 3시간 이상 잘 혼합시킨 후, 0.8 g 씩 성형기 속에 넣어 압축기로 600 kg/cm²의 압력으로 10 분간 지속시켜 시편으로 제작하였다. 그 후 시편을 보트 위에 놓아 공기 분위기 상태의 전기로에서 840℃로 12시간 유지시킨 후 로냉시켰다. 이 시편을 다시 분말상태로 만들어 1 시간 이상 잘 섞은 후 성형기 안에 넣어 압축시켜 시편 형태로 만들어, 공기 분위기 상태의 전기로에서 850℃ ~870℃로 24시간 2차 소결 시킨 후, 상온으로 24 시간 이상 서서히 로냉시켰다. Au 치환량에 따른 2차 소결 온도는 Au 치환량에 따라 조절하였다.

시편의 결정구조는 분말 x-선 회절상으로 확인하였다(Rigaku, RAD-IC, Japan). 이때 측정조건은 tube voltage 40 kV, current 20 mA이었으며, 슬릿 간격은 DS = 0.5, RS = 0.3, SS = 0.5 으로 하였다. 사용한 target은 Cu이며, kα 선을 Ni-filter를 거쳐 시료에 조사하였으며, 2θ 각은 3° 에서 63° 까지 측정하였다. 초전도 특성은 시편에 대한 전기 저항의 온도의존성을 측정하였다. 이때 전극은 In 을 이용하여 Au 선을 접촉시켜 직류 4 단자법으로 측정하였다. 온도는 Cryostat (Air products, CS-202, U.S.A.)를 이용하여 300 K에서 30 K의 범위에서 측정하였으며, 전류는 1 mA를 공급하였다. 합성된 시편의 입자(grain)들의 상태를 알아보기 위해 SEM 관찰을 하였다.

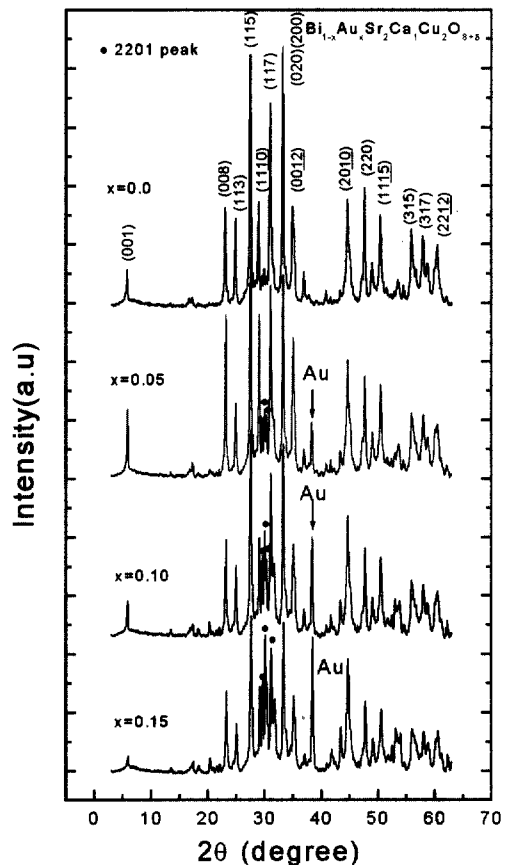


그림 1. Bi_{2-x}Au_xSr₂CaCu₂O_{8+δ}(x = 0, 0.05, 0.1, 0.15) 시편의 Au 치환량 x에 따른 x-ray 패턴.

Fig. 1. The x-ray powder diffraction patterns of various Bi_{2-x}Au_xSr₂CaCu₂O_{8+δ}(x = 0, 0.05, 0.1, 0.15) samples with different x values.

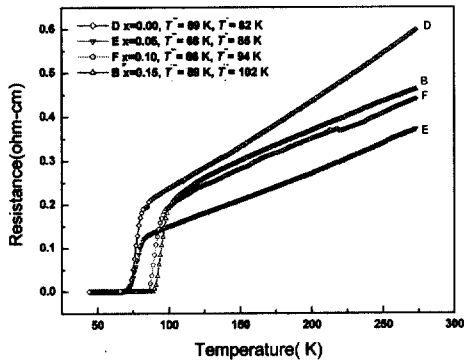


그림 2. $\text{Bi}_{2-x}\text{Au}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) 시편의 전기저항의 온도의존성.

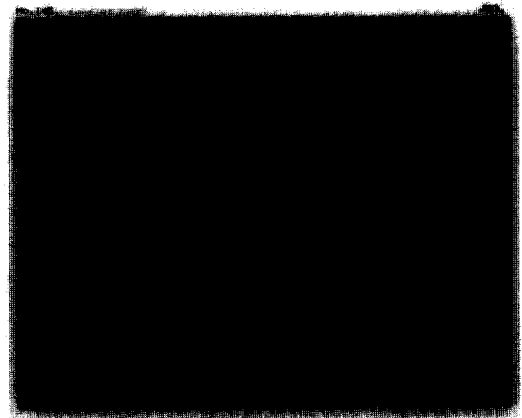
Fig. 2. The temperature dependence of electrical resistivity in $\text{Bi}_{2-x}\text{Au}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) samples.



(a) $x=0.0$



(b) $x=0.05$



(c) $x=0.10$



(d) $x=0.15$

그림 3. $\text{Bi}_{2-x}\text{Au}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) 시편의 SEM사진.

Fig. 3. SEM micrographs of $\text{Bi}_{2-x}\text{Au}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) samples.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 $\text{Bi}_{2-x}\text{Au}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) 고온초전도체의 Au 치환량에 따른 x -선 회절상을 나타낸다. Au 치환량 $x = 0.0$ 에서는 전형적인 2212 상(80 K) 단일상을 나타내고 있다. 치환량 $x = 0.05$ 에서는 $2\theta = 30^\circ$ 부근에서 2201 상(10 K상)과 $2\theta = 38.31^\circ$ 에서 Au 피크가 나타나기 시작하여, Au 치환량 x 가 증가할수록 2201 상과 Au 피크의 강도가 강해지는 것을 알 수 있었다.

그림 2는 $\text{Bi}_{2-x}\text{Au}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 시편들의 치환량 x 의 변화에 대한 전기저항의 온도의존성을 나타낸 것이다. 치환량 $x = 0.0$ 인 시편의 옴셋 임계온도 T_c^{zero} 는 69 K, 온셋 임계온도 T_c^{on} 는 82 K를 나타냈으며, Au 치환량이 증가함에 따라 옴셋 임계온도 T_c^{zero} 및 온셋 임계온도 T_c^{on} 이 증가하여, 치환량 $x = 0.15$ 인 시편에서 옴셋 임계온도 T_c^{zero} 는 89 K, 온셋 임계온도 T_c^{on} 는 102 K 로써 최대 값을 나타내었다. 이들의 결과는 그림 1의 x-선 실험결과와는 설명할 수 없다. 왜냐하면, 그림 1의 x-선 회절상의 결과에서 Au 치환량 x 가 증가함에 따라 2201 상과 Au 피크의 다른 상들의 피크가 나타나지 않았기 때문이다.

특히, 온셋 임계온도 T_c^{on} 의 증가에 영향을 줄 것이라 생각되어지는 2223 상들은 발견되어지지 않았다. 그러나, 그림 3과 그림 4의 SEM 사진 관찰결과를 보면 Au 치환량 x 가 증가함에 따라 시편 입자(grain)들의 크기가 커지는 경향을 나타내었다. 따라서, 지금까지 실험 결과로 보면 Au 치환량을 $x = 0.15$ 까지 증가시켰을 때, 시편들의 옴셋 임계온도 T_c^{zero} 및 온셋 임계온도 T_c^{on} 가 상승하는 것은 Au 치환에 의해 입자들의 입자들이 커지는 것 때문이라 생각되어진다. 그러나, 옴셋 임계온도 T_c^{zero} 및 온셋 임계온도 T_c^{on} 의 차 ΔK 가 치환량에 따라 11 K ~ 15 K로 거의 일정한 것으로 보아 시편 표면의 치밀화 및 방향성의 정도는 거의 일정한 것으로 생각되어진다[22,23].

그림 3은 $\text{Bi}_{2-x}\text{Au}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$) 고온초전도체 시편의 Au 치환량 x 에 따른 SEM 사진 관찰 결과이다. 그림 3의 (a) 즉, $x = 0.0$ 인 시편은 산화물 고온초전도 세라믹물질의 전형적인 미세구조를 나타내고 있다. 그러나, 금의 치환량 $x = 0.05$ 인 시편 (b)의 경우는 시편 (a)에 비해 입자들의 크기가 커짐을 알 수 있었다. 또한, Au 치환량이 $x = 0.10$ 인 시편(c)와 $x = 0.15$ 의 시편 (d) 들은 시편 (b) 보다 입자들의 크기가 더욱 크게 성장하였음을 알 수 있었다. 또한, 그림 2의 전기저항의 온도의존성의 결과를 보면 Au 치환량이 $x = 0$ 에서 $x = 0.15$ 로 변화시켰음에도 불구하고, 각 시편들의 옴셋 임계온도와 온셋 임계온도의 차이 ΔK 가 에 따라 11 K ~ 15 K로 거의 일정한 것으로 보아 시편 표면의 치밀화 및 방향성의 정도는 거의 일정한 것으로 생각되어진다. 그러므로, Au 치환량 증가에 따른 임계온도의 상승은 시편 표면의 입자들의 크기가 커지는 결과로 생각되

어진다. 이에 따라 Au 치환량이 $x = 0 \sim x = 0.15$ 로 증가함에 따라 옴셋 임계온도 T_c^{zero} 가 86 K ~ 89 K로 온셋 임계온도 T_c^{on} 가 89 K ~ 102 K로 상승한 것이라 생각되어진다.

4. 결 론

본 연구에서는 고상반응법(solid-state reaction)으로 Bi 자리의 일부를 Au로 치환한 $\text{Bi}_{2-x}\text{Au}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) 시편을 합성하였다. 그리고, Au 치환에 따른 표면의 미세구조 변화, 결정구조 및 초전도 특성을 조사하였다. 이에 따라, 아래와 같은 결과들을 얻었다.

1. Au 치환량 $x = 0.05$ 인 시편의 $2\theta = 30^\circ$ 부근에서 2201 상(10 K상)과 $2\theta = 38.31^\circ$ 에서 Au의 피크가 나타나기 시작하여, Au의 치환량 x 가 증가할수록 2201 상과 Au의 피크의 강도가 강해지는 것을 알 수 있었다.
2. Au 치환량 $x = 0.0$ 인 시편의 옴셋 임계온도 T_c^{zero} 는 69 K, 온셋 임계온도 T_c^{on} 는 82 K를 나타냈으며, Au 치환량이 증가함에 따라 옴셋 임계온도 T_c^{zero} 및 온셋 임계온도 T_c^{on} 이 증가하여, 치환량 $x = 0.15$ 인 시편에서 옴셋 임계온도 T_c^{zero} 는 89 K, 온셋 임계온도 T_c^{on} 는 102 K로써 최대 값을 나타내었다.
3. Au 치환량 x 가 증가함에 따라 시편들의 입자(grain)들의 크기가 커짐을 알 수 있었다. 그러나, 각, 시편 표면들의 치밀화 및 방향성의 정도는 거의 일정한 것을 알 수 있었다. 따라서, 지금까지의 연구결과들은, 세라믹 물질인 고온초전도체가 최상의 전류운반능력을 갖게 하고, 역학적 성질을 향상시키기 위한 연구에 응용되어질 수 있으리라 생각되어진다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 두뇌한국21사업에 의해 지원되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

- [1] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano, "A new High- T_c Oxide super-

- conductor without a rare earth element", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 27, p. 209, 1988.
- [2] Y. Syono, K. Hiraga, N. Kobayashi, M. Kikuchi, K. Kusaba, T. Kajitani, D. Shindo, S. Hosoya, A. Tokiwa, S. Terada, and Y. Muto, "An X-ray diffraction and electron microscopic study of a new High- T_c superconductor based on the Bi-Ca-Sr-Cu-O system", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 27, p. 569, 1988.
- [3] T. Kajitani, K. Kusaba, M. Kikuchi, N. Kobayashi, Y. Syono, T. B. Williams, and M. Hirabayashi, "Structural study on high- T_c superconductor $\text{Bi}_{2-x}(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{Cu}_{2-x}\text{O}_{7-y}$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 27, p. 587, 1988.
- [4] H. Sawa, H. Fujiki, K. Tomomoto, and J. Akimitsu, "Crystal substructure of Bi-Sr-Cu-O system", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 27, p. 830, 1988.
- [5] K. Imai, I. Nakai, T. Kawashima, S. Sueno, and A. Ono, "Single crystal X-ray structure analysis of $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{CuO}_x$ and $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_x$ Superconductors", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 27, p. 1661, 1988.
- [6] J. M. Tarascon, P. Barboux, G. W. Hull, R. Ramesh, L. H. Greene, M. Giroud, M. S. Hedge, and W. R. McKinnon, "Bismuth cuprate high- T_c superconductors using cationic substitution", *Phys. Rev. B*, Vol. 39, p. 4316, 1989.
- [7] N. Nucker, J. C. Fuggle, P. J. Durham, and W. M. Temmerman, "Evidence for holes on oxygen sites in the High- T_c superconductors $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ", *Phys. Rev. B*, Vol. 37, p. 5158, 1988.
- [8] J. B. Torrance, Y. Tokura, A. I. Nazzari, A. Bezing, T. C. Huang, and S. S. P. Parkin, "Anomalous disappearance of high- T_c superconductivity at high hole concentration in metallic $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 61, p. 1127, 1988.
- [9] W. L. F. David, W. T. A. Harrison, J. M. F. Gunn, O. Moze, K. Zang, and J. D. Grac "Structure and crystal chemistry of high- T_c superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ", *Nature*, Vol. 327, p. 310, 1987.
- [10] J. M. Tranquada, S. M. Heald, A. R. M. Bough, and M. Suenaga, "X-ray absorption studies of $\text{La}_{2-x}(\text{Ba}, \text{Sr})_x\text{CuO}_4$ superconductors", *Phys. Rev. B*, Vol. 35, p. 7187, 1987.
- [11] H. Su, F. Vasiliu, P. Majewski, and F. Aldinger, "The influence of the Sr/Ca and Bi/Pb ratio upon the structural modulation of the Bi-2212 phase", *Physica C*, Vol. 256, p. 345, 1996.
- [12] Y. P. Park, K. Y. Hyung, and J. J. Lee, "Superconducting phenomena of the $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ systems", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 4, No. 3, p. 201, 1991.
- [13] S. Y. Lee, J. J. Lee, and Y. P. Park, "Influence of firing conditions after sintering treatment on superconducting characteristics of Bi(Pb)SrCaCuO system", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 4, No. 4, p. 293, 1991.
- [14] Y. C. Kim and C. K. Shin, "The influence of the powder sintering the 2nd sintering and the grinding time on superconducting properties of Bi(Pb)SrCaCuO superconductor", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 7, No. 4, p. 306, 1994.
- [15] T. Rentschler, S. Kemmler, P. Kessler, and H. Lichte, "Superconducting properties of Pb-free and Pb-substituted bulk ceramic of Bi-2212 cuprates", *Physica C*, Vol. 249, p. 167, 1994.
- [16] P. G. Wahlbeck, D. E. Peterson, J. O. Willis, E. J. Peterson, J. Y. Coulter, D. S. Phillips, and K. V. Salazar, "Characterization of superconducting $(\text{Tl}, \text{Bi})\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ", *Physica C*, Vol. 256, p. 358, 1996.
- [17] P. G. Wahlbeck, D. L. Myers, and K. V. Salazar, "Bismuth activities in a lead-doped bismuth-2223 superconductor", *Physica C*, Vol. 252, p. 147, 1995.
- [18] P. V. P. S. S. Sastry and A. R. West, "Synthesis, stoichiometry and T_c of Pb-free $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ superconductor", *Physica C*, Vol. 232, p. 63, 1994.
- [19] S. Satyavathi, K. Nanda Kishore, V. H. Babu, and O. Pena, "Systematics of the physical properties of $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2(\text{Ca}, \text{Nd})\text{Cu}_2\text{O}_y$ compounds", *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 9,

p. 93, 1996.

- [20] T. Kanai, T. Kamo, and S. Matsuda, "Dopant effect on the superconductivity in Bi-Sr-Ca-Cu-O system", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 28, p. 551, 1989.
- [21] H. A. Blackstead and J. D. Dow, "Evidence of direct role of dopant oxygen in high-temperature superconductivity", Phil. Mag. B, Vol. 73, p. 223, 1996.
- [22] Y. Nagai and K. Tsuru, "Improvement of Surface Flatness on BiSrCaCuO Film", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 28, p. 1970, 1989.
- [23] N. Murayama, E. Sudo, M. Awano, K. Kani, and Y. Torii, "Densification and grain-orientation of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O super-conductor by hot-pressing", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, p. 1856, 1988.