

Y(Ba_{1-x}, K_x)₂Cu₃O_y의 초전도성

The Superconductivity of Y(Ba_{1-x}, K_x)₂Cu₃O_y

이 형철* · 김 성래* · 성 낙언* · 강 광용** · 노지현* · 장 민수*

Hyeong -Cheol Lee · Sung -Rae Kim · Nak -Eon Sung · Kwang -Yong Kang ·
Ji -Hyun Ro · Min -Su Jang

요 약

YBa₂ Cu₃O_{7-δ}의 Ba대신 K를 일부 치환시킨 Y(Ba_{1-x}, K_x)₂Cu₃O_y에서 x의 값에 따른 초전도 특성의 변화를 연구하였다. XRD 무늬와 Infrared의 투과율로써 相의 변화를 관측하고, 온도에 따른 전기저항의 변화를 측정함으로써 초전도성을 조사하였다. Ba 대신 K의 양이 증가할수록 Y(Ba_{1-x}, K_x)₂Cu₃O_y는 多重相이 되어 갔고 전기저항이 零이 되는 T_c는 점점 더 낮은 온도로 이동하다가 x≥0.6이 되면 초전도 특성을 잃었다.

ABSTRACT

The variation of superconducting properties of Y(Ba_{1-x}, K_x)₂ Cu₃O_y was studied with increasing K concentration, in which Ba was partially substituted with K in YBa₂ Cu₃ O_{7-δ} structure. The change of structural phase was observed from XRD pattern and the superconductivity was investigated through the measurement of electrical resistivity versus temperature. With increasing K instead of Ba, the transition temperature at which zero resistance is attained gradually decrease and samples with x≥0.6 do not exhibit superconductivity.

*부산대학교 물리학과

**한국전자통신연구소

1. 서 론

Bednorz 와 Müller 등¹⁾이 La-Ba-Cu-O 系 산화물에서 T_c 가 30K 근처의 초전도성을 발견하고 이어서 Takagi 등²⁾은 이 물질이 유사 perovskite 형인 K_2NiF_4 의 구조를 가졌다는 것을 밝혔다. Wu³⁾ 등은 Y-Ba-Cu-O 系 산화물이 90K이상의 T_c 를 가진다고 보고하였으며, Cava 등⁴⁾은 이 물질의 단일상의 조성식은 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 이며, 그 구조는 산소결핍형 perovskite임을 밝혀내었다. Maeda 등⁵⁾은 희토류원소를 쓰지 않고도 onset 온도 ($=T_0$)가 105K (고온상), 전이온도 ($=T_c$)가 75K (저온상)인 $BiSrCaCu_2O_x$ 을 발견하였고, Hazen 등⁶⁾은 이 화합물이 perovskite 와 Bi_2O_2 층이 교번되는 구조를 가졌다고 발표하였다. 이처럼 이때까지 발견되어온 고온초전도체들은 perovskite 구조이거나 perovskite 관련구조임을 알 수가 있다.

ABO_3 형 perovskite 구조에서 전자적으로 활성이 높은 B-site 의 원자가 혼합原子價 상태가 되면 초전도체가 될 수 있다. 한 예로서 $BaBiO_3$ 화합물은 초전도체가 아니지만 Bi 의 위치에 Pb를 치환한 $Ba(Pb, Bi)O_3$ 는 초전도체가 된다. 그것은 치환된 Pb에 의하여 Bi 의 원자가가 3 혹은 5價로 변하기 때문이다. $Ba(Pb, Bi)O_3$ 는 Sleight 등⁷⁾에 의하여 처음 발견되었으며 T_c 는 13K 정도였다. Bi 의 위치에 Pb 를 일부 치환하는 착안은 최근의 Bi-系 초전체 물질에 적용이 되어 (Bi/Pb)-Sr-Ca-Cu-O 系가 105K 정도의 T_c 를 갖는 고온상을 안정시키는데 큰 역할을 하고 있다. $(La, Ba)_2CuO_4$ 의 경우와 유사하게 A-site 에는 이온반경이 비슷한 다른 원소를 doping 함으로써 초전도성을 유발시킬 수가 있다.

Matthesis 등⁸⁾은 $BaBiO_3$ 구조에서 A-site, 즉 Ba 자리에 이온반경이 비슷한 K를 일부 치환시킨 $(Ba, K)BiO_3$ 화합물에서 T_c 가 30K 정도인 초전도성을 발견하였다. 이 물질의 경우에는 K를 Ba 대신에 치환함에 따라 결정 구조에 있어서 charge balance 를 유지하기 위해 oxygen vacancy가 유도되기 때문이다.⁹⁾

본 연구에서는, $(Ba, K)BiO_3$ 초전도체와 같이 Ba 대신 K를 일부 치환하여 Cu가 없는 초전도산화물로서는 처음으로 금속간 화합물 초전도체보다 높은 온도에서 초전도성을 갖는 물질을 개발했던 점과, Ba 와 K의 이온반경이 각각 1.34Å , 1.33Å 으로 그 크기가 거의 같다는 점에 착안하여, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 의 구조에서 Ba의 위치에 K를 일부 치환한 $Y(Ba_{1-x}, K_x)_2Cu_3O_7$ 의 시편을 제작하고 x의 값에 따른 초전도 특성의 변화를 조사하였다.

2. 실험

본 실험에 사용된 시료는 $Y(Ba_{1-x}, K_x)_2Cu_3O_7$ 를 기본식으로 하여 $x=0.1, 0.2, 0.3, \dots, 1$ 이 되도록, Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO (99.9%, Rare Metallic Co., Japan) 와 K_2CO_3 (99.5%, Katayama Chemical Co., Japan)를 적당한 mole 비로 칭량한다. 칭량시 사용한 balance 는 digital analytical balance (Satorius, DAB2400, Japan)이다. 칭량된 분말들은 agate mortar로써 충분히 섞고, 그 혼합된 각 분말들의 일부를 열시차분석 (DTA; 理化學, 日本)으로 적절한 calcination 온도를 정했다. 본 실험에서는 1차 calcination 을 공기중에서 890°C 를 유지한 채 12시간 동안 하고 실온까지 爐冷을 한 뒤, 분말의 homogeneity 를 높이기 위해 다시 충분히 섞어서, 공기중에서 920°C 를 유지하고 12시간 동안 2차 calcination 을

했다. Calcination 이 끝난 분말을 미세하게 갈아서, 약 1 ton/cm²의 압력으로 직경 9mm, 높이 5mm의 pellet를 만들어 950°C에서 12시간동안 sintering 했다. Sintering 이 끝난 pellet를 diamond cutter (Buehler, 11-1180, U. S. A.) 로써 1×1×9 mm³의 bar 형태로 잘랐다. Bar에는 직경 0.07mm의 은선을 silver paste (德力化學研究所, p-255, Japan)로 접착하여 약 90°C의 전기오븐에서 2시간 이상 건조시켜서 보통의 4단자법으로 시료의 전기저항을 측정하였다. 이때 사용한 측정장치는 He-gas를 cryostat 내부에 순환시켜 시료의 온도를 10K까지 낮출 수 있는 CTI-cryogenics (Helix, 22, U.S.A.)와 일정한 전류를 공급해주는 current source (Keithley, 181, U.S.A.), 그리고 전압을 측정하는 nanovoltmeter (Keithley, 224, U.S.A.) 등이다.

Sintering한 pellet의 일부를 agate mortar로써 분쇄하여 X-ray 회절실험 (Rigaku, RAD III C, Japan)을 했다. 이때 target는 Cu이며 K_α 선을 사용하였다. Sintering이 끝난 pellet를 분쇄하여 5 ton/cm²의 압력을 가해 직경 10mm, 두께 0.1mm 정도의 pellet를 만들었다. 이렇게 준비한 시료를 Infrared spectrophotometer (JASCO, DS-701G, JAPAN)을 이용하여 IR-spectrum을 조사하였다.

3. 결과 및 논의

본 실험에서는 적절한 calcination 온도를 정하기 위해 DTA 실험을 하였다. 그림 1은 Y(Ba_{1-x}, K_x)₂Cu₃O₇의 화학식에서 x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1로 변화시키면서 DTA 신호의 변화를 나타낸 그림이다.

x=0은 YBa₂Cu₃O_{7-δ}의 DTA 신호이며 820°C와 960°C에서의 흡열 peak는 BaCO₃

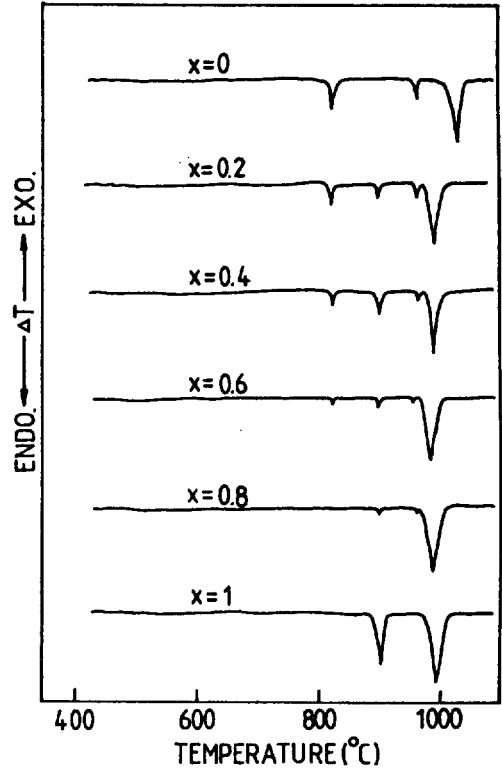


Fig. 1. DTA signal of Y(Ba_{1-x}, K_x)₂Cu₃O₇, with varying concentration x.

의 구조상전이에 관련되는 것이고 1030°C에서의 큰 peak는 분말이 녹으면서 흡열하는 peak이다. 이 두 peak는 x가 커짐에 따라 즉, K의 양이 많아지고 Ba의 양이 작아지면서 점점 peak의 세기가 약해지다가 x=1인 YK₂Cu₃O₇에서는 완전히 없어졌다. x=0.2에서부터 나타나는 900°C에서의 흡열 peak는 K₂CO₃ 분말의 melting point가 900°C 근방이라는 것을 고려해 볼 때 미처 반응을 하지 못한 K₂CO₃ 분말이 일부 용융하는 것에 기인한다고 생각된다. 이 peak는 x=0.4일때까지는 그 세기가 커지다가 x=0.6에서부터는 오히려 감소하고, YK₂Cu₃O₇ (x=1)에서는 크게 나타나고 있다. 이것은 Ba의 양이 K의 양보다 많을 경우에는 YBa₂Cu₃O_{7-δ} 구조의 단일상

형성이 dominant 함으로써 반응을 하지 못한 K_2CO_3 의 양이 많아 $900^\circ C$ 에서의 peak가 세어지지만, K의 양이 Ba의 양보다 많아지면 그 단일상의 형성보다 K가 $900^\circ C$ 보다 낮은 온도에서 Y나 Ba, Cu 등과 반응하여 다른 상들을 형성함으로써 K_2CO_3 의 형태로 남아있는 분말이 작아져 $900^\circ C$ 에서의 peak가 약해지는 것으로 생각되어진다. $x=1$ 일때 이 peak가 다시 강화되는 것은 불순물상을 형성하고 남은, 여분의 K_2CO_3 때문이라고 생각된다.

그림 2는 $Y(Ba_{1-x}, K_x)_2Cu_3O_{7-\delta}$ 에서 x 값의 변화에 따른 XRD 형태의 변화를 나타낸 것이다. $x=0$ 의 경우에는 전형적인 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 의 단일 Orthorhombic 상의 XRD 형태임을 알 수 있다. $x=0.3$ 까지 이러한 단일상이 잘 나타나며 $x=0.4$ 부터는 불순물상들이 조금씩 나타나기 시작하지만 $x=0.5$ 까지는 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 의 구조가 유지되는 것 같다. $x=0.6$ 의 경우 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 의 상과는 다른, K_2CuO_2 와 CuO 그리고 $Y_2Cu_2O_5$ 등의 상들이 이루는 혼합상이 되고, $x=1$ 인 $YK_2Cu_3O_7$ 에서는 앞서 말한 불순물의 상들이 대부분이었다. $Y(Ba_{1-x}, K_x)_2Cu_3O_{7-\delta}$ 에서 Ba 대신 K의 양이 많아짐에 따라, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 의 단일 orthorhombic 상으로 부터 多重상이 되어가는 것은, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 의 구조에서 Ba 대신 들어 갈 수 있는 K의 양이 한정되어 있어, 여분의 K량이 다른 원소들과 결합하기 때문인 것 같다. 이것은 앞서 살펴본 DTA의 결과와도 일치한다.

그림 3은 $Y(Ba_{1-x}, K_x)_2Cu_3O_{7-\delta}$ 에서 x 의 값에 따른 IR spectrum의 변화를 나타낸 것이다. $x=0$ 인 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 는 대부분 초전도체의 경우와 마찬가지로 flat한 spectrum을 보인다. $x=0.4$ 에서 부터는, 파수 $1,400cm^{-1}$ 근처에서의 CO_3 internal mode¹⁰⁾와 $500cm^{-1}$ 근처의

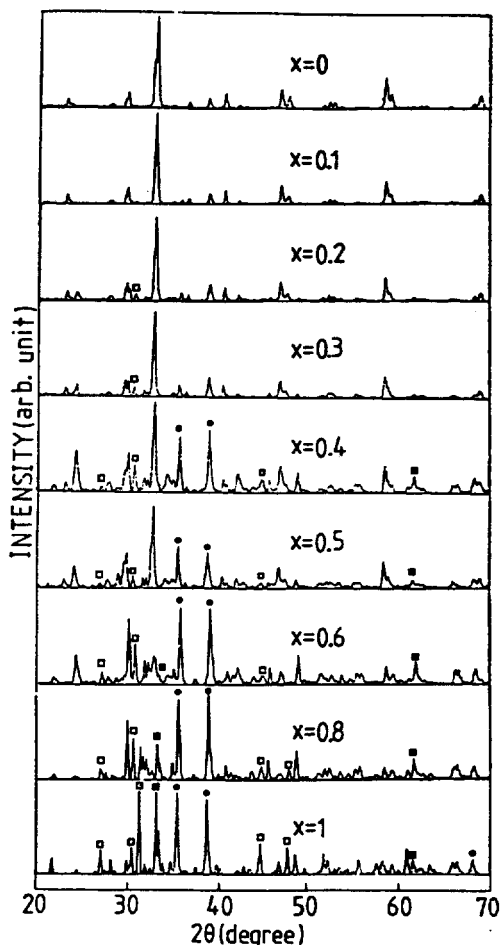


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of $Y(Ba_{1-x}, K_x)_2Cu_3O_{7-\delta}$, with varying concentration x .
●: CuO phase □: $Y_2Cu_2O_5$ phase ■: K_2CuO_2 phase.

CuO 의 peak가 나타나고 이것들은 x 의 값이 커짐에 따라 점점 더 강하게 나타났다. 파수 $1600cm^{-1}$ 에서의 완만한 peak는 K_2CuO_2 상의 생성에 의한 것인데 이것은 $x=0.4$ 에서부터 나타나며 $x=0.6$ 에서 부터는 강하다. IR spectrum의 결과로부터, La-Ba(Sr)-Cu-O 계나, Y-Ba-Cu-O 계, Bi-Sr-Ca-Cu-O 계와 같이 초전도 특성의 측면에서 안정한 물

질에서는 이 영역에서 전혀 흡수단이 발견되지 않음을 고려해 볼 때, $Y(Ba_{1-x}, K_x)_2Cu_3O_y$ 에서 x 의 값이 커짐에 따라 이 영역에서 흡수단이 많아지고 강하게 나타나는 것은, 초전도성에 관계없는 상들이 많이 생성되었기 때문이라고 할 수 있다.

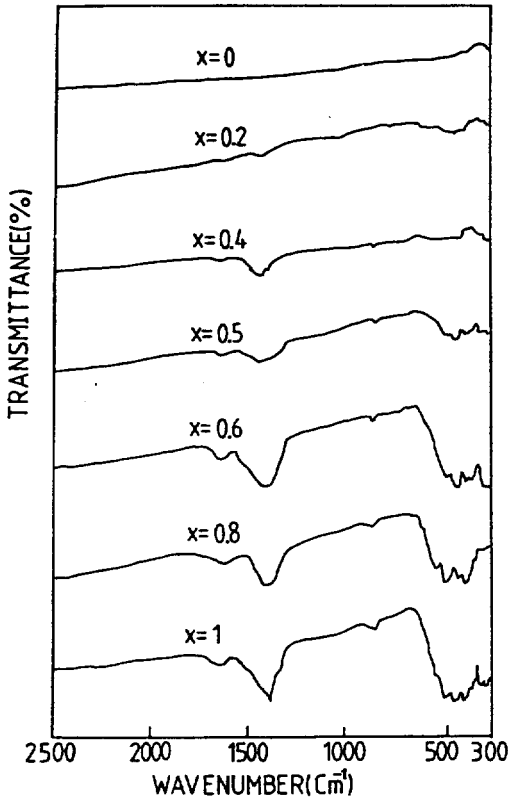


Fig. 3. IR spectra of $Y(Ba_{1-x}, K_x)_2Cu_3O_y$ with varying concentration x .

그림 4는 $Y(Ba_{1-x}, K_x)_2Cu_3O_y$ 에서 x 의 값에 따라 온도에 대한 전기저항의 변화를 나타낸 것이고, 그림 5는 T_o 와 T_c 의 변화를 나타낸 것이다. K 의 양이 많아질수록 T_o 는 별 변화가 없으나 T_c 는 낮아지고 따라서 전이폭이 점점 넓어지며 $x=0.6$ 에서 부터는 초전도상태를 유지하지 못했다. 즉, Ba 대신에 K 가 치환

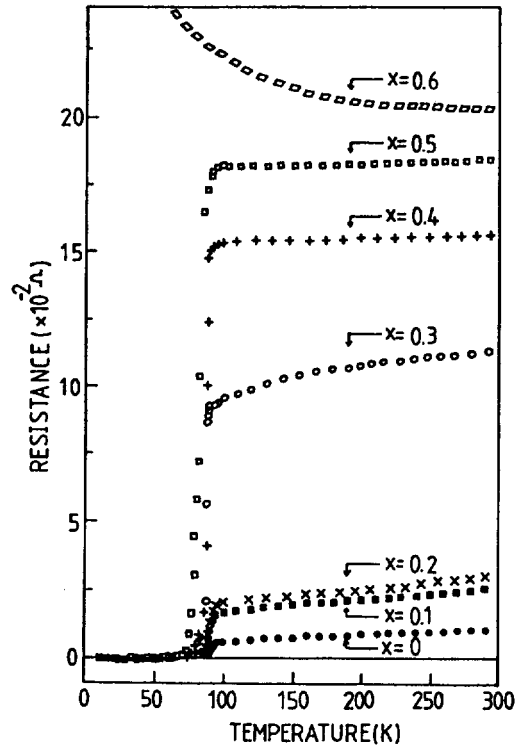


Fig. 4. Temperature dependence of electrical resistance of $Y(Ba_{1-x}, K_x)_2Cu_3O_y$ with varying concentration x .

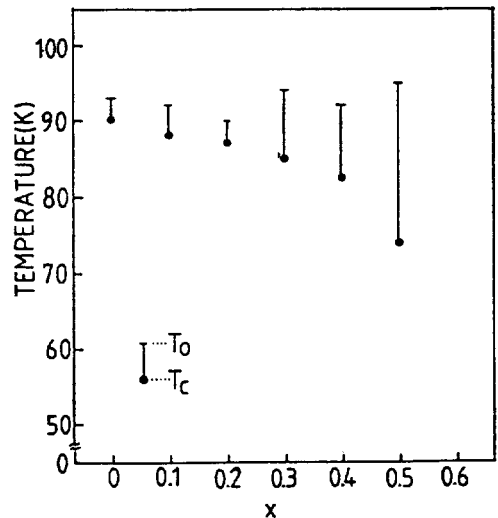


Fig. 5. Concentration x versus T_c in $Y(Ba_{1-x}, K_x)_2Cu_3O_y$. T_o : onset temperature, T_c : transition temperature.

되면 그 초전도성이 나빠지고, x 가 커짐에 따라 생성된 많은 多重相에 의해 시료자체의 저항값이 높아지며 전이폭 또한 넓어지는 것으로 사료된다.

4. 결 론

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 의 구조에서 Ba의 위치에, 이온반경이 거의 같은 K를 치환시켜 만든 $Y(Ba_{1-x}, K_x)_2Cu_3O_y$ 화합물에서 $x=0, 0.1, 0.2, \dots, 1$ 일때, 각 시편의 소결온도는 DTA로써 정하였고, XRD pattern, IR 투과율의 변화로써 相의 변화를 살펴 보았으며, 초전도 특성의 변화는 온도에 따른 전기저항의 변화로써 조사하였다.

1) DTA의 결과, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 의 경우는 $1030^\circ C$ 의 융점을 보였으나 $x=0.1, 0.2, \dots, 1$ 일때 $Y(Ba_{1-x}, K_x)_2Cu_3O_y$ 는 $990^\circ C$ 로써 K의 양에 관계없이 거의 일정한 융점을 보였다. 그래서 calcination은 $890^\circ C, 920^\circ C$ 에서 12시간씩 하고, sintering은 $950^\circ C$ 에서 12시간 하였다.

2) x 값에 따른 각 시편의 XRD pattern과 IR 투과율의 변화로써 알 수 있었던 것은, $Y(Ba_{1-x}, K_x)_2Cu_3O_y$ 에서 Ba 대신에 치환할 수 있는 K의 양에는 한계가 있어, $x=0.4$ 이상이 되면 치환되지 못한 K와 다른 금속원자들의 산화물에 의한 相들로 인해, 더 이상 단일相을 유지하지 못하고 多重相이 되어감을 알 수 있다.

3) 각 시편의 온도에 따른 전기저항의 측정 결과 K의 양이 많아짐에 따라 저항이 zero가 되는 온도는 점점 감소하는 경향을 보이다가 $x=0.6$ 일 때는 반도체적인 거동을 보이고 더 이상 K의 양이 많아지면 저항이 너무 커서 측정이 불가능했다. 이것은 $Y(Ba_{1-x}, K_x)_2Cu_3O_y$ 에서 Ba 대신에 치환되지 못한 K양이 불순

물의 역할을 하는 새로운 相들을 형성하여 시료의 저항을 높게하고 전이폭이 넓어지게 한다. 그리고 K와 Ba의 이온반경이 비슷하므로 K가 Ba의 위치에 치환이 될 경우 그 구조는 별 변화가 없을 것으로 생각되나 K가 +1가이고 Ba이 +2가이므로, 화합물 중에 양이온의 전하가 낮아지게 된다. 이것은 carrier의 농도를 변하게 하여 Cu-O network의 전자구조를 바꿔게 하므로, 이 계의 초전도 특성에 나쁜 영향을 주는 것 같다.

1), 2), 3)을 종합해 보면, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 의 구조에서 Ba 대신에 K가 치환 되었을때, 초전도 현상을 일으키는데 있어 K는 Ba만큼 역할을 하지 못한다고 할 수 있다.

참 고 문 헌

- 1) J.G. Bednorz and K.A. Muller; *Z. Phys. B*, **64**, 189 (1986)
- 2) H. Takagi, S. Uchida, K. Kitazawa and S. Tanaka; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L123 (1987)
- 3) M. Wu, J.R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y. Q. Wang and C.W. Chu; *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 911 (1987)
- 4) R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. van Dover, D.W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J. P. Remeika, E. A. Rietman, S. Zahurak and G. Espinosa; *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1676 (1987)
- 5) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L209 (1988)
- 6) R.M. Hazen, C.T. Prewitt, R.J. Angel, N.

- L. Ross, L. W. Finger, C. G. Hadjilacos, D. R. Veblen, P. J. Heaney, P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang, Y. Y. Xue, Z. J. Huang, L. Gao, J. Bechtold and C. W. Chu; *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 1174 (1988)
- 7) A. W. Sleight, J. L. Gillson and P. E. Bierstekt; *Solid State Commun.*, **17**, 27 (1975)
- 8) L. F. Mattheis, E. M. Gyorgy, D. W. Johnson Jr.; *Phys. Rev B*, **37**, 3745 (1988)
- 9) D. G. Hinks, D. Dabrowski, J. D. Jorgenson, A. W. Mitchell, D. R. Richards, S. Pei and D. Shi; *Nature*, **333**, 836 (1988)
- 10) R. A. Nyquist and R. O. Kagel; *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Academic Press (1971)

(1989년 6월 15일 접수)

광고 모 집 안내

● 본 학회지는 계간(년4회)으로 발행하고 있습니다. 첨단산업 분야의 기본이 되는 각종 재료에 관한 최신의 연구결과가 엄격한 심사를 거쳐서 게재되고 있습니다. 그리고 회원은 물론 공공 연구 기관과 각종 산업체에 배포되고 있습니다.

● 각종 재료에 관한 전문학술지로서 제품소개 광고는 물론 회사 및 단체의 PR에도 유용할 것입니다.

뜻있는 여러 회사의 단체의 광고신청을 바랍니다.

광고문의처 : 사단법인 전기전자재료학회 사무국

☎ (02) 736-7955