

Y-Ba-Cu-O 초전도체에서 천이금속 (Ni) 의 효과

(Effect of Transition-Metal(Ni) on the Superconductor Y-Ba-Cu-O)

韓 秉 誠*

(Byoung Sung Han)

要 約

YBa₂(Cu_{3-x}Ni_x)O_{7-δ} 초전도체에서 Ni량을 0에서 0.5까지 변화시켜 주면서 Ni량에 따른 X-ray diffraction pattern, 전기 저항, 밀도, 임계 온도등에 대하여 연구하였다.

제작된 시료는 매우 뚜렷한 orthorhombic peaks를 가진 123상을 나타내고 있었다. X=0.1의 시료에서는 적은양의 Ni불순물과 단편적인 무정형 상태의 잘 반응된 YBa₂(Cu_{1-x}Ni_x)O_{7-δ}의 orthorhombic 구조를 나타내고 있다.

전반적인 실험 결과로 부터, Ni는 Y-Ba-Cu-O 초전도 시스템에서 초전도에 중요한 역할을 담당하지 않는다는 결론을 얻었다.

Abstract

The X-ray diffraction pattern, electrical resistance, density and critical temperature of a series of YBa₂(Cu_{3-x}Ni_x)O_{7-δ} samples (0 ≤ x ≤ 0.5) were investigated with the increase of the Ni content. The samples show a principal 1.2.3. - like phase with well resolved orthorhombic peaks. The final pattern of the x = 0.1 sample appears to be well reacted orthorhombic YBa₂(Cu, Ni)₃O_{7-δ} with minor impurities and an appreciable amorphous fraction. From the above results, we conclude that Ni does not play an important role for the superconductivity in the Y-Ba-Cu-O system.

I. 서 론

1987년초 미국의 Chu 등에 의하여 임계온도가 90K 이상인 세라믹계통 초전도체의 연구결과가 보도된 이래 고온 초전도체의 개발은 급속적으로 발전되어 현재 180K가 넘는 초전도체가 개발되었으며 상온에서의 초전도현상도 불안정하나마 일어나고 있다.

이처럼 고온에서의 초전도현상의 가능성을 갖게된 세라믹계 초전도체는 산화구리와 탄타늄, 바륨의 분말을 분말 합성법이나 졸겔법(sol-gel method)에 의해 합성한 후 산소 분위기속에서 열처리하여(LaBaCu₃O₇) 만들어지거나 이트륨, 바륨, 산화구리로 합성하거나(YBaCuO) 또는 BaTiO₃, La_{2-x}Sr_xCuO_{4-x/2+δ} 등 다양하게 연구되고 있다.¹⁻²⁾

초전도체에서 Cu원소를 다른원소(천이금속)로 치환시켰을때 나타나는 여러가지 성질변화에 대한 연구는 고온초전도체를 이해하는데 있어 큰 의미를 갖는다. 이러한 연구는 초전도 각각의 원소들이 초전도체특성에 어떠한 영향을 미치는가를 알 수 있게할

*正會員, 全北大學校 電氣工學科

(Dept. of Electrical Eng., Jeonbuk Univ.)

接受日字: 1990年 2月 24日

(※ 본 연구는 1989년 산학협동 재단 연구비에 의하여 수행 되었음.)

뿐만 아니라 새로운 합성초전도체를 발견하는데도 큰 도움을 주리라 생각된다.

$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 나 $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ 에서 3d 천이금속에 의한 구리의 치환에 대한 많은 연구에서 T_c 가 감소한다고 발표되고 있으나¹³⁻⁵¹ T_c 감소에 대한 명백한 이유가 밝혀져 있지 않은 실정에 있다.

일반적으로 널리 알려진 지난날의 초전도체⁵¹에서도 마그네틱 불순물(이것은 cooper pair을 깨뜨리는 역할을 한다.)의 존재가 T_c 에 나쁜 영향을 미치며, 이와는 다르게 마그네틱 모멘트가 큰 희토류족을 갖고 있는 $YBa_2(Cu_{3-x}M_x)O_{7-\delta}$ (M:천이금속)의 경우는 yttrium의 화학적 대체는 T_c 에 아무런 영향을 미치지 않는데 이는 주로 희토류 이온과 초전도 전자 사이에 약한 상호작용 때문에 의한다고 알려져 있다.⁶¹

밴드구조에 대한 연구결과⁷¹에서 보면 이들 초전도체들의 금속 특성은 $Cu3d-O2p$ 전자에 의해 주로 좌우 되며 이들 두 전자간의 거리를 짧게 하는 가장 간단한 방법은 구리이온측에 마그네틱이온을 직접 집어 넣는 것이다.

본 실험에서는 기존의 실험과는 상당히 다르도록 마그네틱 모멘트가 큰 불순물(Ni)로 도핑하여 마그네틱 상호 작용보다 부분적인 구조 찌그러짐이 더 민감한 $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)의 단상 초전도체를 합성하여 결정 구조, x 값 변화에 따른 시료의 밀도와 전압 전류 특성, 전기저항의 변화, 임계온도등을 연구함으로써 123초전도체 결정구조 시스템에서 초전도에 크게 영향을 미치는 Cu층을 확인하고 불순물량(Ni양)이 초전도체 특성에 미치는 영향을 분석하여 보았다.

II. 실험

1. 시료 제작

$Y_1Ba_2(Cu_{3-x}Ni_x)O_{7-\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$)의 시료는 주로 사용되고 있는 고체상태반응(solid state reaction)방법에 의하여 제작하였다. 99.999%의 순도를 갖는 Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO , NiO 분말을 정확한 물비로 혼합한 다음 공기 중에서 10시간 동안 $950^\circ C$ 로 열처리하고 이 온도로 72시간동안 유지시킨 후 $150^\circ C/h$ 의 비로 냉각시키었다. 반응된 시료는 검은색의 결정상의 가루였다. 이 반응된 가루를 잘 바순후 5,000 lb/cm² 압력으로 압축하여 환약모양으로 제작하여 48시간 동안 $945^\circ C$ 로 산소 분위기속에서 재 열처리를 해준 후 2시간 동안에 상온까지 냉각 하였다.

시료제작에 사용한 로는 관통형이었으며 알루미늄도가니를 사용하였다. 마지막으로 제작된 환약모양

의 시료($\phi=1.2 \sim 1.42cm$)를 일부는 저항 및 전류측정을 위하여 $0.23 \times 0.23 \times 0.5cm^3$ 의 직육면체로 절단하였고, 일부는 X-ray분석과 TGA(thermogravimetric analysis)분석을 위하여 분말로 만들었다.

2. 특성 조사

시료의 X-ray분석(방사선원: $Co K\alpha$, aperture slits: 1° , detector slit: 0.05°)을 위하여 맨처음 단계의 열처리만을 행한 시료와 두번째단계의 열처리를 행한 시료 두가지를 준비하였고 BaO , CuO 시약의 X-Ray pattern도 함께 구하였다.

서로 다른상의 피크들을 MIXDER 컴퓨터 프로그램에 의한 시뮬레이션을 통하여 정의하여 주었다.

Ni불순물량에 따른 상온에서의 저항값은 4-단자 방식에 의하여 측정하였고 각 시료의 임계온도도 같은 방식으로 액체질소 온도하에서 행하였다. 이때 측정단자와 시료간의 좋은 접촉을 위하여 은(Ag) 페인트를 사용하였다.

기 준비된 시료에서 산소의 스토키오 메트리값 측정은 환원 분위기(4% H_2 in Ar)에서 $20^\circ C/min$ 으로 시료를 가열하여 감소된 시료무게를 계산함으로써 $Y_1Ba_2(Cu_{3-x}Ni_x)O_{7-\delta}$ 의 δ 값을 구하는 TGA 방식을 사용하였고 이에 대하여는 참고문헌⁶¹에 잘 설명되어 있다.

x 값의 변화에따른 시료의 밀도를 비중병과 저울을 사용하여 측정하였다.

III. 결 과

실온에서 $Y_1Ba_2(Cu_{1-x}Ni_x)O_{7-\delta}$ 의 x 값 변화에 따른 X-ray diffraction pattern 변화를 그림 1에 나타내었다. $x=0$ 인 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 의 결과에서는 123 초전도체의 특성인 orthorhombic 구조를 나타내는 피크들⁶¹이 매우 강하게 나타나고 있다.

한편 Ni양의 증가에 따라 orthorhombic상을 나타내는 피크들이 약해지며, $x=0.3$ 을 넘어서면서부터 그 피크들이 눈에 띄게 약해지고 있다. 특히 $x=0.3$ 에서 부터는 Ba-Y-O, Cu-O, Ba-Ni-O와 같은 화합물 등에 의한 피크들이 점점 크게 늘고있으며, $x=0.5$ 의 경우 위에서 언급한 화합물들에 의한 피크들의 크기가 더욱더 강하게 나타나고 있다. orthorhombic 특성을 나타내는 피크들은 약하기는 하나 없어지지 않고 그대로 남아있어 시료내에서 orthorhombic phase구조 자체가 변화하지는 않는다는 것을 알 수 있었으며 많은양의 Ni이 다른 금속의 원소와 새로운 화합물을 형성하고 있음을 알 수 있었다.

고체상태반응에 의하여 제작된 $YBa_2(Cu_{3-x}Ni_x)O_{7-\delta}$

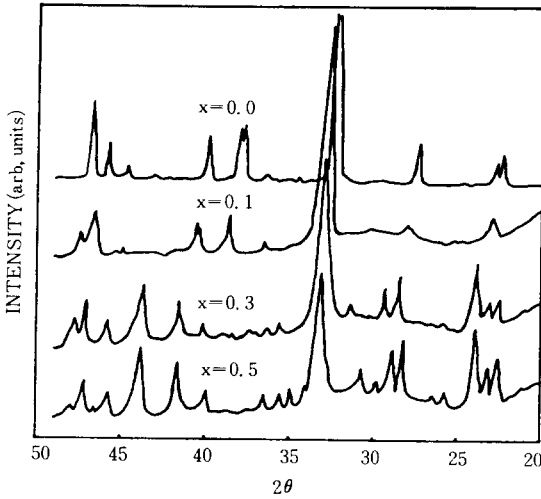


그림 1. $YBa_2(Cu_{3-x}Ni_x)O_{7-\delta}$ 의 X-ray diffraction 패턴

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $YBa_2(Cu_{3-x}Ni_x)O_{7-\delta}$.

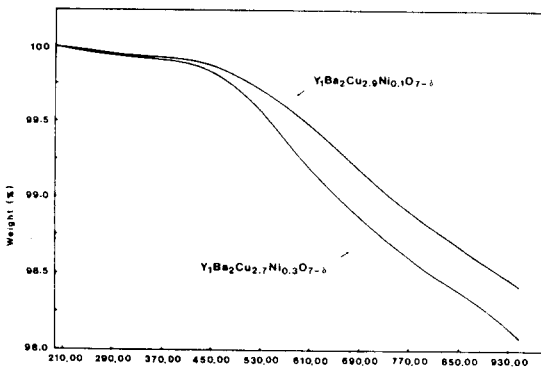


그림 2. $YBa_2(Cu_{3-x}Ni_x)O_{7-\delta}$ 시스템에서 열처리 온도에 따른 산소량 변화

Fig. 2. The oxygen losses are shown as a function of heating temperature for the $YBa_2(Cu_{3-x}Ni_x)O_{7-\delta}$.

시료내 산소의 스토키오 메트리값을 아르곤이 함유된 수소 gas분위기에서 측정된 TGA 결과로부터 δ 값이 0.6에서 1 사이에 존재함을 알 수 있었다.

Ni양이 $x=0.1$ 과 $x=0.3$ 인 시료에서 열처리온도에 따른 시료의 무게감소를 측정된 TGA결과를 그림 2에 나타내었다. 이 측정은 210°C 부터 948°C 까지의 열처리온도 범위에서 수행하였으며 측정을 시작한

온도(210°C)에서의 시료 무게를 기준으로 하여 열처리 변화에 따른 시료무게 변화를 그래프화 했다.

측정결과 Ni양이 $x=0.1$ 인 경우, 406.05°C (99.921%)와 948°C (98.417%)사이에서 무게변화는 1.504%였고, $x=0.3$ 인 경우는 1.805%로 열처리온도 증가에 따라 $x=0.3$ 일때가 $x=0.1$ 일때 보다도 감소폭이 더 크다.

이러한 산소량변화는 Cu-O chain들에 의해서 수행되어지며,^[6] 특히 Cu(천이금속)와 산소와의 결합물에서 변화에 원인이 되는 Cu-O chain중 구리원소가 다른 원소에 의하여 치환될 때 더 크게 일어난다. 천이금속에 의한 구리이온 치환의 경우 Cu(1) 층이 Cu(2)보다 약 20%정도 많이 외부 이온들에 의해서 산발적으로 그러나 octahedral한 방식에 의해서 점유된다는 E. Takayama-Muromachie 등^[6]의 결과 보고로부터, 우리는 이런 영향이 Cu(2)-O층 보다는 Cu(1)-O 층에서 더 큰 영향을 받을 거라고 추정하였다.

이처럼 Ni의 함유량 증가에 따른 임계온도 감소폭이 작은 것은 Ni 이온의 마그네틱 모멘트가 Fe이나 Co 이온의 마그네틱 모멘트보다 적기 때문으로 추정되어진다.^[10]

환약모양의 시료들의 ($\phi=1.2\sim 1.42\text{cm}$)Ni 함유량에 따른 밀도, 상온에서 Ni함유량 증가에 따른 전기적 저항값, 임계온도를 표 1에 나타내었다.

Ni의 함유량 증가에 따라 시료의 밀도가 감소하며 $x=0.1$ (6.3g/cm^3)과 $x=0.3$ (5.8g/cm^3)사이에서 감소폭이 0.5g/cm^3 으로 매우 크고 $x=0.3$ 과 $x=0.5$ (5.9g/cm^3)사이에서는 0.1g/cm^3 으로 거의 비슷하였다. 한편 전기적 저항값은 x의 증가에 따라 증가하며 그 증가폭이 매우 컸다.

$x\geq 0.1$ 인 시료들의 임계온도 측정 결과를 살펴보면 $x=0.1$ 일때가 81.9K로 가장 높고 $x=0.5$ 의 경우는 60 K로 x의 증가에 따라 큰 감소를 보여 주고 있다. 그러나 이러한 감소폭은 다른 천이금속(Fe, Co)에 의한 구리 치환실험 결과^[9]에 비하여 매우 낮다.

표 1. $YBa_2(Cu_{3-x}Ni_x)O_{7-\delta}$ 의 밀도, 전기 저항, 임계 온도

Table 1. Density, electrical resistance and critical temperature for $YBa_2(Cu_{3-x}Ni_x)O_{7-\delta}$.

X (Ni)	Density (g/cm^3)	R (Ω)	Tc (K)
0.10	6.3	0.5	81.9
0.30	5.8	5.0	71.0
0.50	5.9	10.0	60.0

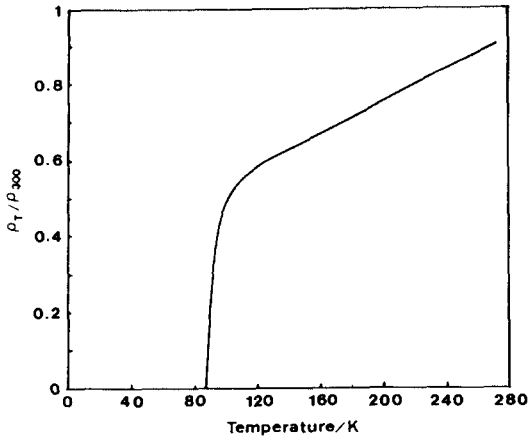


그림 3. YBa₂(Cu_{3-x}Ni_x)O_{7-δ}의 온도-저항 특성 곡선 (X=0.1)
 Fig. 3. The temperature-resistivity curve for the YBa₂(Cu_{3-x}Ni_x)O_{7-δ} (X=0.1).

임계온도에 대한 종합적인 분석과 저항변화에 대한 결과해석으로 부터 우리는 123 초전도체 결정구조에서 Cu(1) 층보다 Cu(2) 층이 초전도특성에 더 중요한 역할을 수행한다고 추정하였다.

액체질소 온도에서 명백한 천이현상을 나타낸 x=0.1인 시료를 선택하여 온도 변화에 따른 저항값의 변화를 측정하였다. 시료를 액체 질소로 직접 냉각 시키어 측정한 저항값 변화(그림4)에서 YBa₂(Cu_{1-x}Ni_x)O_{7-δ}의 저항이 0이 되는 값은 표1에서 보여주었듯이 81.9 K였다.

IV. 결 론

Y₁Ba₂Cu₃O_{7-δ} 초전도체에서 3d 천이 금속에 의한 Cu의 치환 효과에 대한 X-ray diffraction 연구에서 Fe, Co, Ga의 경우는 아주적인 수%의 치환에 의해서도 (Fe의 경우 2%^{[11,12]) orthorhombic 상에서 tetragonal 상으로 구조변화가 발생하나^[11,12] Ni의 경우는 orthorhombic 상의 결정변화가 일어나지 않았다고 할 수 있었다.}

일반적으로 도핑된 불순물은 (MCu(1)/MCu(2))의 분배비를 가지고 Cu(1)과 Cu(2) 층에 분배되는데, 이 분배비는 도핑된 불순물의 종류, 도핑된 양, 열처리 때의 온도, 산소의 압력, 혹은 산소가 사라지는 정도에 크게 영향을 받는다.^[9] Ni의 경우 orthorhombic에서 tetragonal 상으로 변화가 없는 것은 이 분배비가 매우 적다는 것을 말해주고 있다. 한편 이와 같은 결론으로 부터 123 시스템에서 Cu(2)층 (Y와 BaO층 사

이)의 Cu 이온이 Cu(1) 층 (BaO층 사이)의 Cu 이온 보다 초전도에 더 큰 영향을 미친다는 것을 추측할 수 있다.

123 초전도 시스템에서 Cu를 3d 천이 금속으로 10% 치환(Ni의 경우)하는 경우, 임계온도에 10~70 K 범위까지 영향을 미치며 임계온도 감소폭은 Ni첨가량의 증가에 따라 더 크다. 이러한 변화에는 Ni의 마그네틱 모멘트가 크게 영향을 미치는 것으로 생각되는데, 이는 Ni불순물의 마그네틱 모멘트에 의하여 pair-breaking 효과가 발생하기 때문이라고 추정하였다.

Ni불순물량이 초전도에 미치는 영향을 종합해보면서 Ni불순물이 금속타입에서 반도체 형태로의 변화를 가져다 주는 매우 큰 전자 이동 특성 (electronic transport property)이 있다는 것을 발견할 수 있었고 특히 강한 국소효과 (localization effect)도 보여 주었다.

V. 감사의 글

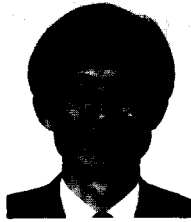
※ 본 연구는 1989년 산학협동 재단 연구비에 의하여 수행 되었기에 당 재단에 감사드립니다.

參 考 文 獻

[1] R. Combescot, *La Recherche*, vol. 18, no. 190 (1987) 954.
 [2] R. Byers, G. Lim E.M. Engler, R.J. Savory, T.M. Shaw, T.R. Dinger, W.J. Gallagher and R.L. Sandstrom, submitted to *Appl. Phys. Lett.*
 [3] H. Adrian and S. Nieleen, *Physica*, 148 B (1987) 529.
 [4] J.L. Tholence, *Physica*, 148 B (1987) 353.
 [5] Y. Maeuo, M. Kato, Y. Aoki, T. Nojima and T. Fujita, *Physica*, 148 B (1987) 357.
 [6] J.M. Tarascon, W.R. Mckinnon, L.H. Greene, G.W. Hull and E.M. Vogel, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 226.
 [7] L.F. Mattheis and D.R. Hamman, *Solid State Commun*, 63 (1987) 395.
 [8] T. Siegrist, S. Sunshine, D.W. Murphy, R.J. Cava and S.M. Zahurak, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 7137.
 [9] E. Takayayama-Muromachi, Y. Uchida and K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 26, No. 12(1987) L2087.
 [10] G. Xiao, F.H. Streitz, A. Gavrin, Y.W. Du and C.L. Chien, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 8782

- [11] Y. Maeno, T. Tomita, M. Kyogoku, S. Awaji, Y. Aoki, K. Hoshino, A. Minami and T. Fujita, *Nature*, 328 (1987) 512.
- [12] Y. Maeno, M. Kato, Y. Aoki and T. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 26 (1987) L1982.

著 者 紹 介



韓 秉 誠 (正會員)

1951年 12月 22日生. 1975年 전북대학교 전기공학과 학사학위 취득. 1981년 전북대학교 대학원 전기공학과 석사학위 취득. 1985년 충남대학교 대학원 전자공학과 박사과정 수료. 1988년 프랑스 Louis pasteur 대학 박사학위 취득. 1989년 프랑스 CNRS (국립과학연구소) 연구원. 1989년~현재 전북대학교 전기공학과 부교수. 주관심분야는 반도체 및 초전도체 등임.
