

Bi계 초전도체의 도우핑 특성

양승호, 정진인, 박용필
 동신대학교 전기전자공학과

Doping Characteristics of Bi System Superconductor

Sung-Ho Yang, Jin-In Jung, Yong-Pil Park
 Department of Electrical & Electronic Eng., Dongshin University

Abstract- We investigated the effects of doping elements on the Bi system superconductor. The doping elements can be classified into two groups depending on their supeconducting characteristics in the Bi-Sr-Ca-Cu-O structure.

The first group of doping elements(P and K) have a tendency to decompose the superconducting phase and reduce the optimal sintering temperature. The second group of doping elements(B, Si, Sn and Ba) almost uneffected the superconductivity of the 2223 and 2212 phase.

1. 서 론

1986년 Bednorz와 Müller에 의해 La-Ba-Cu-O 계 산화물로부터 임계 온도(critical temperature : T_c) 30 K 급의 초전도체가 발견된 이후 [1] 높은 임계 온도를 갖는 새로운 산화물 고온 초전도체를 개발하기 위해 많은 연구가 이루어졌다. 그 결과로 Y-Ba-Cu-O 계 [2], Bi-Sr-Ca-Cu-O 계 [3], Tl-Ba-Ca-Cu-O 계 [4] 및 Hg-Ba-Ca-Cu-O 계 [5] 산화물에서 액체 질소 온도 이상의 임계점을 갖는 고온 초전도체가 연이어 합성되었다.

Bi-Sr-Ca-Cu-O 계 초전도체는 고온(≈ 110 K) 및 저온(≈ 70 K) 초전도상을 포함하고 있으며, 각각 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (이하 2223) 및 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ (이하 2212)의 조성을 갖는다. 고온상의 체적비가 높은 초전도체를 제조하기 위해서는 2223 조성보다 Ca과 Cu를 더 첨가하여 장시간 열처리하는 방법 [6], 공기압보다 높은 O_2 분압 혹은 낮은 O_2 분압 하에서 소둔 (annealing)시키는 방법 [7] 및 Pb를 첨가 혹은 치환시키는 방법 [8] 등이 제시된 바 있다. 본 연구팀은 이 계에 Pb를 도우핑함으로써 2223 상이 점유하는 체적비의 증가에 대한 연구 결과를 보고한 바 있으며 [9], 이는 Bi-Sr-Ca-Cu-O 계에 새로운 원소를 도우핑함으로써 2223 및 2212 상의 형성시 자유 에너지 (free energy)의 변화가 가능함을 시사해주는 것으로 판단할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 이온 반경 (ionic radius), 전자 배치 (electron configuration) 등을 고려하여 도우핑 원소를 선정, Bi-Sr-Ca-Cu-O 계에 적정량을 도우핑시킨 시편을 제조하여 2223 및 2212 상의 형성에 미치는 도우핑의 영향을 조사하였다.

2. 실험

본 실험에서는 표 1에 나타난 것과 같이 이온 반경, 전자 배치 등을 고려하여 6 종의 도우핑 원소를 선정하였으며, $\text{BiSrCaCu}_2\text{D}_x\text{O}_y$ 의 조성이 될 수 있도록 공기 중에서 고상 반응법 (solid state reaction)으로 제조하였다. 여기서 D는 도우핑 원소의 종류, x는 0~0.2 범위의 도우핑 농도를 나타낸다. 실험에는 4 N 이상의 순

도를 갖는 Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO 분말 및 6 종의 도우핑 원소를 선택하였으며, 마노 유발을 사용, 혼합·분쇄 과정을 거쳐 820 °C의 온도로 공기 중에서 12 시간 하소시켰다. 하소 분말은 재분쇄하여 3 ton/cm²의 압력을 가해 지름 10 mm, 두께 3 mm의 디스크형 펠렛으로 성형한 후 855 °C에서 12 시간 소결하였다. 소결은 공기 중에서 이루어 졌으며 소결 후 전 시편은 급냉 (air quenching)시켰다.

시편의 결정상은 Cu-K α 방사를 이용한 X선 회절 패턴 (x-ray diffraction pattern) 분석 및 주사 전자 현미경 (scanning electron microscope) 사진을 통해 조사하였으며, 시편의 조성은 EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy)로 분석하였다. 또한 임계 온도는 2223 및 2212 상의 전이 개시 온도 (onset temperature) 즉, 저항률이 급격히 감소하기 시작하는 온도 T_{CH} 및 T_{CL} 을 관측하였으며, 자장을 가하지 않은 상태에서 4 단자법 (four point probe method)으로 측정하였다.

표 1. 도우핑 원소에 따른 $\text{BiSrCaCu}_2\text{D}_{0.05}\text{O}_y$ 초전도체의 T_{CH} 및 T_{CL} 의 영향

Table 1. Effect of the doping elements on the T_{CH} and T_{CL} of $\text{BiSrCaCu}_2\text{D}_{0.05}\text{O}_y$ superconductor

DOPING ELEMENT	IONIC RADIUS (pm)	ELECTRON CONFIG.	T_{CH} (K)	T_{CL} (K)
P	34(+5)	[Ne]3s ² 3p ⁵	-	91
K	133(+1)	[Ar]4s ¹	-	88
B	20(+3)	1s ² 2s ² 2p ¹	117	83
Si	41(+4)	[Ne]3s ² 3p ²	116	82
Sn	71(+4)	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	115	80
Ba	134(+2)	[Xe]6s ²	114	76
Undoped			115	80

3. 결과 및 고찰

표 1은 소결 온도 855 °C로 공기 중에서 12 시간 소결한 $\text{BiSrCaCu}_2\text{D}_{0.1}\text{O}_y$ 세라믹의 도우핑 원소에 따른 2223 상 및 2212 상의 임계 온도 특성으로 여기서 T_{CH} 및 T_{CL} 은 각각 2223 상 및 2212 상의 전이 개시 온도를 나타낸다.

도우핑 원소는 임계 온도, $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}$ 의 구조 변화에 미치는 도우핑 특성에 따라 크게 2 개의 계열로 분류할 수 있었다. 즉, 2223 상을 분해시키고 최적 소결 온도를 저하시키는 경향을 보이고 있는 제 1 계열의 P 및 알칼리 금속 K, 그리고 도우핑 농도에 따라 저항률이 다소 변화하나 초전도상의 형성에 큰 변화를 주지 않는 B, Si, Sn 및 Ba과 같은 제 2 계열의 도우핑 원소

로 분류가 가능하다.

제 1 계열의 도우핑 원소 P 및 K의 특징은 도우핑에 의해 2223 상의 소멸과 함께 2212 상의 전이 개시 온도가 증가하는 경향을 나타내고 있는데 그림 1에 도우핑 원소에 따른 R-T 특성을 나타냈다. 도우핑 농도 5mol%인 경우 2223 상에 의한 저항률의 전이는 관측되지 않으며 2212 상의 전이 현상만 관측된다.

그림 2는 P 및 K의 도우핑 농도 5mol%인 경우 시편의 X 선 회절 패턴이다. 시편 전반에 걸쳐 2201의 반도체 상, CuO 피크 및 2212 상과 함께 미지의 피크를 관측할 수 있다. 이는 제 1 계열의 도우핑 원소들이 초전도상을 분해시키는 경향이 있으며 특히 2223 상을 분해시킴을 의미한다. T. Kanai 등(10)은 K이 Sr이나 Ca 위치에 치환됨으로써 최적 소결 온도가 감소함을 보고한 바 있으며 N. Kijima 등(11)은 소결 온도가 840℃를 초과하는 경우 2212 및 2223 상은 2201 상 및 비초전도상으로 분해됨을 보고한 바 있다. 따라서 본 실험 결과로부터 제 1 계열 도우핑 원소의 첨가에 따라 초전도상 형성에 최적인 소결 온도는 저하되는 것으로 분석되며 그 결과로 855℃에서 소결한 시편들의 초전도상이 쉽게 분해된 것으로 판단된다.

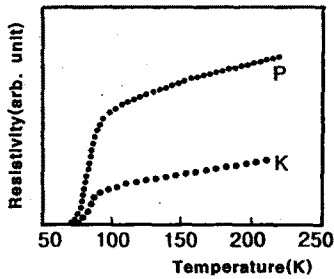


그림 1. 제 1 계열 도우핑 시편의 저항률에 대한 온도 의존성

Fig. 1. Temperature dependence of the resistivity of the group one doped samples

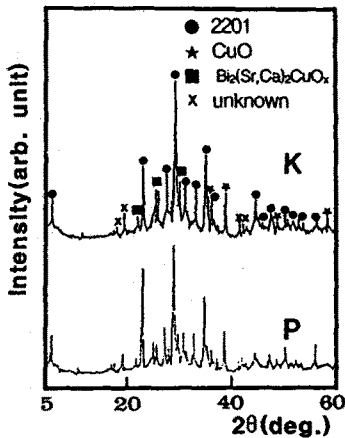


그림 2. 제 1 계열 도우핑 시편의 X 선 회절 패턴
Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the group one doped samples

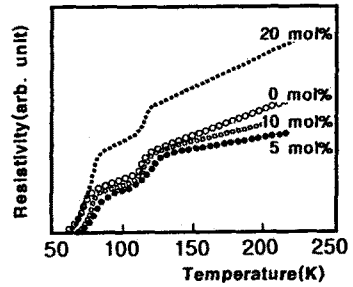


그림 3. B 농도 변화에 따른 저항률의 온도 의존성
Fig. 3. Temperature dependence of the resistivity for the various B concentrations

그림 3에 B를 도우핑한 BiSrCaCu₂B_xO_y (x = 0, 0.05, 0.1, 0.2) 시편에서 측정된 R-T 특성을 나타냈다. 도우핑 농도에 따라 저항률의 증감은 관측되지만 도우핑 농도를 20 mol%까지 첨가한 경우에도 R-T 특성 곡선의 경향은 크게 변화하고 있지 않다. 즉, 제 2 계열의 도우핑 원소들은 BiSrCaCuO 계에서는 제한된 용해성으로 인해 반응도가 저하된 것을 알 수 있다.

4. 결 론

6 종의 도우핑 원소를 선정, Bi-Sr-Ca-Cu-O 계에 적정량을 도우핑시킨 시편을 제조하여 초전도 특성에 미치는 도우핑의 영향을 조사한 결과, 제 1 계열의 P 및 알칼리 금속 K는 2223 상을 분해시키고 최적 소결 온도를 저하시키는 도우핑 특성을 나타내었다.

B, Si, Sn 및 Ba과 같은 제 2 계열의 도우핑 원소는 도우핑 농도에 따라 저항률이 다소 변화하나 초전도상의 형성에 큰 변화를 주지 않았다.

(참 고 문 헌)

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller, "Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System", Z. Phys. B64, pp. 189-193, 1986.
- [2] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. J. Meng, L. Gao, Z. J. Haang, Y. Q. Wang and C. W. Chu, "Superconductivity at 95K in a New Mixed-phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure", Phys. Rev. Lett. 58, pp. 908-910, 1987.
- [3] H. Maeda, T. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, "A New High-T_c Oxide Superconductivity without a Rare Earth Element", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 27, No. 2, pp. L209-L210, 1988.
- [4] Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, "Bulk Superconductivity at 120K in the Tl-Ca-Ba-Cu-O System", Nature, Vol. 332, No. 6160, pp. 138-139, 1988.
- [5] S. N. Putilin, E. V. Antipov, O. Chmaissem and M. Marezio, Nature, Vol. 362, p. 226, 1993.
- [6] A. Sumiyama, T. Yoshitomi, H. Endo, J. Tsuchiya, N. Kijima, M. Mizuno and Y. Oguri, "Superconductivity of Bi_{0.25-y}Sr_{0.25-y}Ca_{0.2y}Cu_{0.5}O_x (y=0.1, 0.125, 0.15)", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, No. 4, pp. L542-L544, 1988.
- [7] U. Endo, S. Koyama and T. Kawai, "Preparation of the High-T_c Phase of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductor", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, No. 8, pp. L1476-L1479, 1988

- [8] E. Holguim, H. Berger, K. Schenk, L. Shaoping and F. Levy, "Contribution to the Study of the 110 K and 80 K Phases in the $(\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x)\text{Sr-Ca-Cu-O}$ System with $x=0.4$ ", *Solid State Comm.*, Vol. 72, No. 11, pp. 1087-1091, 1989
- [9] Y. P. Park, G. Y. Hwang and J. U. Lee, "Superconducting Phenomena of the $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{-Ca}_2\text{Cu}_{3.6}\text{O}_y$ Systems", *J. of KIEEME*, Vol. 4, No. 3, pp. 201-210, 1991.
- [10] T. Kanai, T. Kamo and S. Matsuda, "Dopant Effects on the Superconductivity in the Bi-Sr-Ca-Cu-O System", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 28, No. 4, pp. L551-L554, 1989.
- [11] N. Kijima, H. Endo, J. Tsuchiya, A. Sumiyama, M. Mizuno, and Y. Oguri, "Reaction Mechanism of Forming the High- T_c Superconductor in the Pb-Bi-Sr-Ca-Cu-O System", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 27, No.10, pp. L1852-L1855, 1988.