

Structure and Superconductivity of $(\text{Pb},\text{V})\text{Sr}_2(\text{Ca},\text{Pr})\text{Cu}_2\text{O}_z$ $(\text{Pb},\text{V})\text{Sr}_2(\text{Ca},\text{Pr})\text{Cu}_2\text{O}_z$ 의 구조와 초전도 특성

Tae Young Kim, Ho Keun Lee
김태영, 이호근

Chunchon, Kangwon, Korea 200-701, Department of Physics,
Kangwon National University

강원도 춘천시, 강원대학교, 물리학과

The effects of Pr doping on structural and superconducting properties of $(\text{Pb}_{0.5}\text{V}_{0.5})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$ have been studied. We have observed systematic variation of lattice parameters with increasing Pr content. A maximum T_c of about 40 K has been observed in this system. The correlation between the crystal structure and superconductivity has been addressed.

1. 서론

Cava. 등[1]에 의해 Pb를 이용한 최초의 Pb-3212 고온초전도체 $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y},\text{Ca})\text{Cu}_3\text{O}_z$ 가 개발된 이후 Pb를 이용한 $(\text{Pb},\text{Cu})\text{Sr}_2(\text{CaY})\text{Cu}_2\text{O}_z$ [2,3] 구성의 1212상이 발견되었다. Pb-1212 계열 초전도체는 $(\text{Pb},\text{M})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$ 구성의 일반적인 화학식을 가지고 구조는 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (R-123)의 구조와 매우 비슷하다. 즉 R-123 구조에서 CuO 사슬이 $(\text{Pb},\text{M})\text{O}$ 암염구조의 층으로, Sr은 Ba으로 치환되고 R이 Ca로 부분 치환되면 Pb-1212 구조가 형성된다. 최근까지 Pb-1212구조의 초전도체로 $\text{M}=\text{Cu}$ [4-7], Sr[8], Ca[9], Mg[10], Cd[11] 등이 알려져 있다. 또한 $\text{M}=\text{Cu}$ 일 때 $\text{R}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ 일 때도 초전도체가 됨이 알려져 있다[12]. 그러나 이들 Pb-1212 초전도체들은 $\text{M}=\text{Cd}$ 를 제외하고 고압 하에서 만들거나[7][10], 급냉 시키거나[4-6], 매우 낮은 산소 분압[8],[9]에서 제조할 때만이 초전도체가 됨이 알려져 왔다. 그런데 최근 $\text{M}=\text{V}$ 의 경우 비교적 용이한 방법으로 Pb-1212상의 새로운 초전도체를 합

성할 수 있음이 알려졌다[13]. 한편 R-123초전도체의 경우 Ce, Pr, Pm, Tb을 제외한 모든 희토류 금속을 R자리에 치환시키더라도 초전도체가 되며 또한 임계온도도 거의 일정함(약 90 K)이 알려져 있다. 그러나 R-123 과 매우 유사한 구조를 가지는 Pb-1212 구조의 초전도체에 대해서는 이들 원소 치환효과에 대한 연구가 거의 알려져 있지 않다. 특히 Pr의 경우는 Tb나 Ce과 달리 R-123 구조가 형성됨에도 보통의 고상반응법으로 제조할 경우 초전도체가 되지 않음이 잘 알려져 있다. 그리하여 본 연구에서는 Pr이 치환될 경우 Pb-1212 상의 형성 여부와 초전도 특성이 관측되는가를 조사하기 위해 $(\text{Pb}_{0.5}\text{V}_{0.5})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$ 구성의 구리산화물을 합성하고 그 구조적 특성과 초전도 특성에 대해 조사했다.

2. 실험방법

$(\text{Pb}_{0.5}\text{V}_{0.5})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$ 구성의 시편을 일반적인 고상 반응법으로 제작하였다. 99.9% 이상의

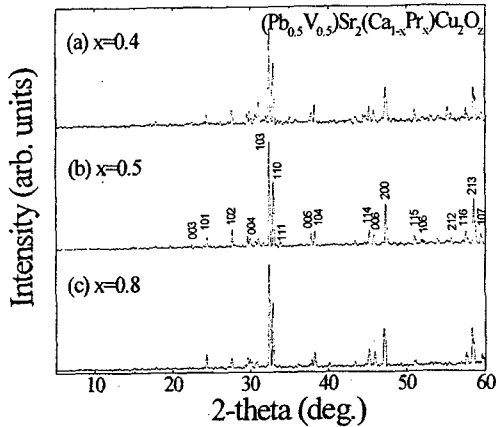


Fig. 1. Powder XRD patterns of samples with nominal compositions of $(\text{Pb}_{0.5}\text{V}_{0.5})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Cu}_2\text{O}_2$ with (a) $x=0.4$, (b) $x=0.5$, (c) $x=0.8$ samples.

순도를 가진 PbO , V_2O_5 , SrCO_3 , CaCO_3 , Pr_6O_{11} 와 CuO 를 물 비로 혼합하여 마노유발에서 곱게 간 후 펠릿 형태로 성형한 후 790°C 에서 10 h 동안 하소시켰다. 하소된 시편은 다시 잘 갈고 성형한 후에 900°C 에서 5 h 동안 재 하소를 했다. 이렇게 하소한 시편을 다시 분말로 곱게 간 후 재 성형하여 996°C 의 산소분위기에서 4 h 동안 소

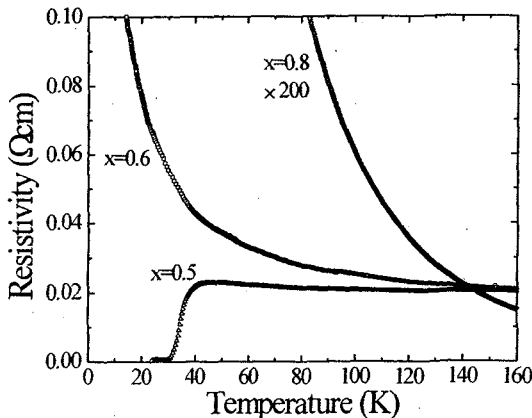


Fig. 2. Temperature dependence of electrical resistivity for $(\text{Pb}_{0.5}\text{V}_{0.5})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Cu}_2\text{O}_2$ samples.

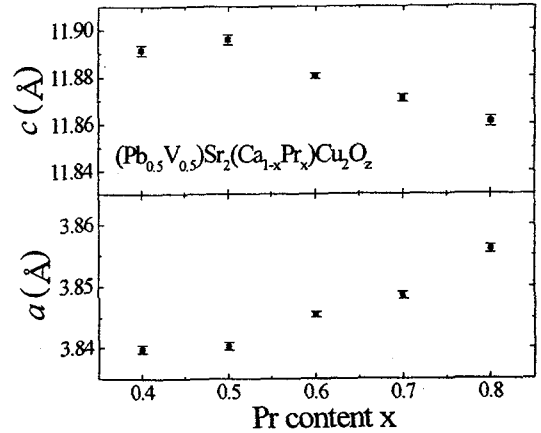


Fig. 3. Variation of lattice parameters with Pr content, x for $(\text{Pb}_{0.5}\text{V}_{0.5})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Cu}_2\text{O}_2$ samples.

결하고 상온으로 서냉시켰다.

전기적 비저항을 측정하기 위해 최초의 시편들은 $2 \times 3 \times 10 \text{ mm}$ 의 크기로 절단하였다. 이들 절단된 시편은 860°C 에서 3 h 동안 산소분위기에서 열처리한 후 액체질소에 급냉시켰다. 전기적 비저항은 일반적인 4단자 점접법으로 8 K 까지 냉각되어지는 헬륨순환 저온 냉각장치(Cryodyne Refrigerator Model.22)를 이용하여 측정했다.

상의 형성 여부는 $\text{Cu K}\alpha$ 선을 이용한 분말 X-ray 회절 실험장치(BRUKER-5005)를 사용하여 측정되었으며, 격자상수 값은 최소자승법으로 계산되어졌다.

3.결과

$(\text{Pb}_{0.5}\text{V}_{0.5})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Cu}_2\text{O}_2$ 구성의 시편에 대한 X-ray 회절실험 결과 Fig. 1 에서 보는바와 같이 주된 피크들은 정방정계인 Pb-1212 상의 밀러지수 매김을 할 수 있었다. Pr의 치환량 x 가 $x \geq 0.5$ 일 때는 거의 단일상이 형성되었으며 $x \leq 0.4$ 에서는 x 가 감소할수록 불순물의 양이 급격히 증가하였다. $x=0.5$ 인 시편의 격자 상수값은 $a=3.840 \text{ \AA}$ $b=11.895 \text{ \AA}$ 이었다.

Fig. 2 는 Pr의 농도 x 에 따른 비저항의 온도의존성을 보여준다. $x=0.5$ 일 때 임계온도 $T_c(\text{zero})$ 와 $T_c(\text{onset})$ 이 각각 29.2 K 및 40 K 로 관측되

있으며 $x=0.6$ 이상일 때는 반도체적 특성을 보인다. 따라서 $(\text{Pb}_{0.5}\text{V}_{0.5})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$ 구성에서 적당량의 Pr이 도핑되면 초전도 특성이 나타난다는 것을 알 수 있다.

Fig. 3 은 Pr의 도핑량에 따른 격자상수의 변화를 보여준다. $(\text{Pb}_{0.5}\text{V}_{0.5})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$ 에서 x 의 양이 증가함에 따라 a 축은 증가하고 c 축은 감소한다. 특히 $x \leq 0.5$ 에서 a 와 c 의 길이의 변화는 거의 없으나 $x \geq 0.6$ 일 때는 a 축이 증가하고 c 축이 감소하였다. 이 결과를 그림 2의 전기적 비저항 특성과 비교해볼 때 $x=0.5$ 일 때는 초전도 특성을 나타내며 $x > 0.5$ 에서는 초전도 특성이 나타나지 않는 것은 $x > 0.5$ 일 때 a 축 길이와 c 축 길이가 급격히 변화하는 것과 밀접히 관련이 있음을 보여준다.

일반적으로 a 축의 길이는 CuO_2 평면상의 Cu-O 간 결합 길이를 반영하는 것으로 알려져 있다. $(\text{Pb}_{0.5}\text{V}_{0.5})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$ 의 경우 고온에서 열처리 한 후 급냉시키면 시편의 일부 산소가 빠져나가 a 축의 길이가 줄어들고 임계온도는 상대적으로 향상되는 것이 알려져 있다[13]. 따라서 Fig. 3에서 Pr의 량 x 가 0.5 이상일 때 a 축이 늘어나는 것은 상대적으로 산소량의 증가에 기인할 수 있을 것으로 생각된다. 실제로 $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.5})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$ 의 경우 Y 의 량이 증가할수록 산소량이 증가하는 것이 보고되어 있다[14]. 한편 Ca^{2+} (1.120 Å CN = 8)의 이온반경이 Pr^{3+} (1.126 Å CN = 8) 이온반경 보다 작음을 고려할 때 Pr이 Pr^{3+} 이온의 형태로 Ca 자리에 치환된다면 Pr의 양이 증가함에 따라서 상대적으로 c 축이 감소하는 것을 설명할 수는 없다. 그러나 만약 Pr이 Pr^{4+} (0.960 Å CN=8)의 형태로 치환된다면 c 축의 감소를 설명할 수 있다. 그러므로 본 연구의 결과는 Pr의 도핑량 x 가 0.5 이상일 때 Pr이 Pr^{4+} 의 형태로도 일부 존재할 수 있는 가능성을 보여줌으로 앞으로 이에 대한 연구가 계속적으로 요구된다.

14. 요약

새로운 구리산화물 $(\text{Pb}_{0.5}\text{V}_{0.5})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$ 를 상압의 산소 분위기 열처리를 통해 합성하였다. X선 회절실험결과 $x=0.5$ 이상일 때 Pb-1212의 단일상이 형성됨을 확인했으며, 비저항 측정결

과 $x=0.5$ 인 시편에서 $T_c(\text{zero})=29$ K $T_c(\text{onset})=40$ K가 관측되었다. $x=0.6$ 이상일 때는 초전도 특성이 관측되지 않았으며 이는 Pr의 도핑량 x 가 증가할수록 a 축이 증가하고 c 축이 감소하는 것과 밀접히 연관되는 것으로 논의되었다.

5.참고문헌

- [1] R.J. Cava, B. Batlogg, J.J.Krajewski, L.W.Rupp, L.F.Scheneemeyer, T.Siegrist, R.B.van Dover, P.Marsh, W.F.Peck jr., P.K.Gallagher, S.H.Glarum, J.H.Marshall, R.C.Farrow, J.V.Waszczyk, R.Hull, P.Trevor, Nature 336, 211 (1988).
- [2] M.A.Subramanian, J.Gopalakrishnan, C.C.Toradi, P.L.Gai, E.D.Boyes, T.R.Askew, R.B.Flippen, W.E.Farneth, A.W.Sleight, Physica C 157, 124 (1989).
- [3] J.Y.Lee, J.S.Swinnea, H.Steinink, J.Mater. Res. 4, 763 (1989).
- [4] A. One, Uchida, Jpn. J. Appl. Phys. 29 L586 (1990).
- [5] T.Maeda, K. Sakuyama, S.Koriyama, H.Yamauchi and S.Tanaka, Phys. Rev. B43, 7866 (1991).
- [6] S.Adachi, H.Adachi, K.Setsune and K.Wasa, Jpn. J. Appl. Phys. 30, L690 (1991).
- [7] X.X.Tang, D.E.Morris and A.P.B.Sinha, Phys. Rev. B43, 7936 (1991).
- [8] T.Rouillon, J.Provost, M.Hervieu, D.Groult, C.Michel, B.Raveau, Physica C159, 201 (1989).
- [9] T.Rouillon, A.Maignan, M.Hervieu, C.Michel, D. Groult, B. Raveau, Physica C171, 7 (1990).
- [10] H.B.Liu, D.E.Morris and A.B.P.Sinha, Physica C204, 262 (1993).
- [11] T.P.Beales, C.Dineen, W.G.Freeman, D.M.Jacobson, S.4R. Hall, M.R.Harrison and S.J.Zammattio, Supercond.Sci.Technol. 5, 47 (1992).
- [12] H.B.Liu,D.E.Morris, Phys. Rev. B44, 5369

(1991).

[13] H.K.Lee, *Physica C*308, 289 (1998).

[14] J.Min,J.Liang,X.Chen, C.Wang, G.Rao, F.Wu, ..
C.Dong, *Phys. Rev. B*51, 9261 (1995).