

Bi계 세라믹에서 초전도체 특성에 미치는 도우핑 원소의 영향

Effect of Doping Elements on Superconducting Characteristics in Bi-system Ceramics

양 승 호*, 박 용 필*, 김 용 주**

(Sung-Ho Yang, Yong-Pil Park and Yong-Joo Kim)

Abstract

This paper investigated the effects of doping elements on the Bi-Sr-Ca-Cu-O ceramics. The doping elements can be classified into four groups depending on their superconducting characteristics in the Bi-Sr-Ca-Cu-O structure.

The first group of doping elements(Co, Fe, Ni and Zn) substitute into the copper site and can reduce the critical temperatures of the 2223 and 2212 phases. The second group of doping elements(Y and La) substitute into the Ca site and cause the disappearance of the 2223 phase and increase the critical temperatures in the 2212 phase. The third group of doping elements(P and K) have a tendency to decompose the superconducting phase and reduce the optimal sintering temperature. The fourth group of doping elements(B, Si, Sn and Ba) almost unaffected the superconductivity of the 2223 and 2212 phase.

Key Words : doping, Bi-Sr-Ca-Cu-O, superconducting characteristics

1. 서 론

1986 년 J. G. Bednorz와 K. A. Müller에 의해 La-Ba-Cu-O 계 산화물로부터 임계온도(critical temperature ; Tc) 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], 공기 압보다 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 연구팀에서도 이 계에 Pb를 도우핑함으로써 2223 상이 점유하는 체적비의 증가에 대한 연구 결과를 보고한 바 있으며[9], 이는 Bi-Sr-Ca-Cu-O

* : 동신대학교 전기전자공학과
(전남 나주시 대호동 252)
Fax: 0613-330-2909
E-mail : yppark@white.dongshinu.ac.kr)
** : 충주산업대학

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 나타낸 것과 같이 이온 반경, 전자 배치 등을 고려하여 12 종의 도우핑 원소를 선정하였으며, BiSrCaCu₂D_xO_y의 조성이 될 수 있도록 공기중에서 고상반응법(solid state reaction)으로 제조하였다. 여기서 D는 도우핑 원소의 종류, x는 0~0.2 범위의 도우핑 농도를 나타낸다. 실험에는 4N 이상의 순도를 갖는 Bi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃, CuO 분말 및 12 종의 도우핑 원소를 선택하였으며, 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 급랭(air quenching)시켰다.

시편의 결정상은 Cu-Kα 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.

3. 결과 및 고찰

3-1. 1 계열 도우핑 원소

표 1은 소결 온도 855 °C로 공기 중에서 12 시간 소결한 BiSrCaCu₂D_{0.1}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, BiSrCaCuO의 구조 변

화에 미치는 도우핑 특성에 따라 크게 4 개의 계열로 분류할 수 있었다. 즉, Co, Fe, Ni 및 Zn와 같이 Cu 위치에 치환되어 2223 및 2212 상의 임계 온도를 모두 저하시키는 제 1 계열, Ca 위치에 치환되어 2223 상을 소멸시키고 2212 상의 임계 온도를 상승시키는 제 2 계열의 Y 및 La과 같은 희토류 원소, 2223 상을 분해시키고 최적 소결 온도를 저하시키는 경향을 보이고 있는 제 3 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 4 계열의 도우핑 원소로 분류가 가능하다.

표 1. 도우핑 원소에 따른 BiSrCaCu₂D_{0.05}O_y 세라믹의 T_{CH} 및 T_{CL}의 영향

Table 1. Effect of the doping elements on the T_{CH} and T_{CL} of BiSrCaCu₂D_{0.05}O_y ceramics

DOPING ELEMENT	IONIC RADIUS (pm)	ELECTRON CONFIG.	T _{CH} (K)	T _{CL} (K)
Co	63(+3)	[Ar]3d ⁷ 4s ²	111	65
Fe	64(+3)	[Ar]3d ⁶ 4s ²	105	60
Ni	72(+2)	[Ar]3d ⁸ 4s ²	112	75
Zn	74(+2)	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²	110	73
Y	93(+3)	[Kr]4d ¹ 5s ²	-	95
La	106(+3)	[Xe]4f ⁰ 5d ¹ 6s ²	-	87
P	34(+5)	[Ne]3s ² 3p ³	-	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 5 ²	115	80
Ba	134(+2)	[Xe]6s ²	114	76
Undoped			115	80

그림1은 제 1 계열에 속하는 도우핑 원소 Co, Fe, Ni 및 Zn의 도우핑 농도 변화에 따른 전이 개시 온도의 영향을 도시하였다. 전 시편은 855 °C에서 12 시간 소결시킨 후 공기 중에서 급냉시켰다.

이 계열에 속하는 원소들은 도우핑 농도 5 mol%에서 2212 상은 물론 2223 상의 전이 개시 온도도 함께 저하하는 경향을 보이고 있으며 Co나 Fe를 도우핑한 경우 도우핑 농도 5 mol%를 초과한 시편에

서는 2223 상의 소멸을 관측할 수 있다. 도우핑 원소 및 도우핑 농도에 따라 임계 온도가 감소하는 경향과 그 폭에는 다소 차이가 있으며 Co나 Fe를 첨가한 경우 2212 상의 임계 온도 감소 폭이 Ni 및 Zn를 첨가한 경우에 비해 큰 것을 알 수 있다.

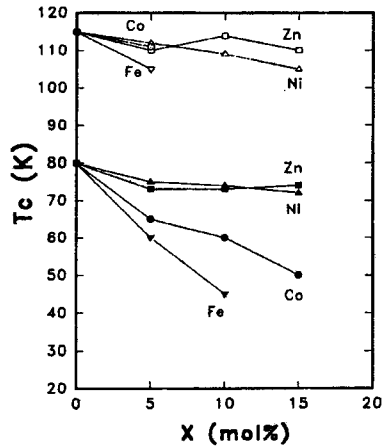


그림 1. 제 1 계열 도우핑 시편에서 임계온도의 도우핑 농도 의존성

Fig. 1. Doping concentration dependence of critical temperature for the group one doped samples

한편 도우핑 원소를 첨가하지 않은 시편에서 T_{cH} 및 T_{cL} 은 각각 115 K 및 80 K로 측정되었다.

그림2는 제 1 계열 도우핑 시편에서 도우핑 농도 변화에 따른 2212 상의 격자 상수에 미치는 도우핑 농도의 영향을 나타내고 있다.

도우핑 농도를 증가시키에 따라 2212 상에서 a 축의 격자 상수는 증감의 변화는 있으나 소폭으로 증가하는 경향을 보이고 있다. 반면 c 축의 길이는 도우핑 농도의 증가에 따라 4 종의 도우핑 시편 모두 감소하고 있으며 Ni 및 Zn를 첨가한 경우의 작은 변화에 비해 Co나 Fe를 첨가한 경우, 농도 증가에 따른 c 축 길이의 감소는 큰 값으로 관찰된다. 이는 이온 반경이 Cu(72 pm)와 근사한 Ni(72 pm) 및 Zn(74 pm)의 경우 도우핑 농도 증가에 의해 Cu 위치로의 치환이 어려운 반면 Co(63 pm)나 Fe(64 pm)의 경우 도우핑 농도의 증가로 인해 Cu 위치에 이온 반경이 Cu 보다 짧은 소수의 이온들이 치환됨으로써 c 축 길이의 감소를 유발한 것으로 판단된다.

2212상 형성시의 도우핑 농도를 밝히기 위하여 Fe를 10 mol% 도우핑한 $\text{BiSrCaCu}_2\text{Fe}_{0.1}\text{O}_y$ 시편을 EDS 분석하였으며 사진1에 그 결과를 나타내었다.

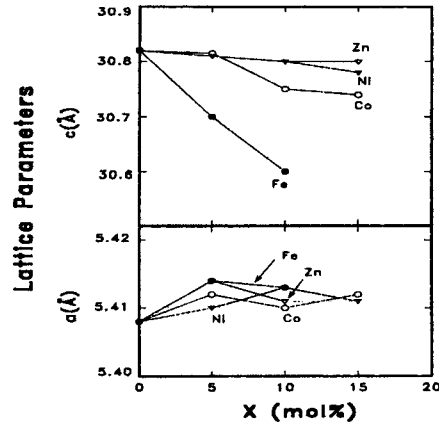
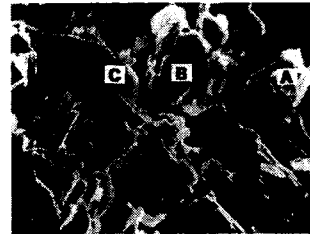


그림 2. 제 1 계열 도우핑 시편에서 격자상수의 도우핑 농도 의존성

Fig. 2. Doping concentration dependence of lattice parameters for the group one doped sample



location	Bi	Sr	Ca	Cu	Fe	phase
A	28	29	16	25	2	2212
B	28	27	16	26	3	2212
C	8	13	45	33	1	Ca, Cu rich

사 진 1. $\text{BiSrCaCu}_2\text{Fe}_{0.1}\text{O}_y$ 시편의 EDS 분석 결과
Photo 1. EDS analysis result of $\text{BiSrCaCu}_2\text{Fe}_{0.1}\text{O}_y$ sample

사진 하단의 표에는 SEM 사진에 표시한 (A), (B) 및 (C) 위치에서 각각의 조성을 분석한 결과를 나타냈다. (A)와 (B)에서의 조성은 Bi:Sr:Ca:Cu=

28:29:16:25 및 Bi:Sr:Ca:Cu=28:27:16:26로 2212 상과 근사한 조성비를 보이고 있으나 (C)의 조성은 Bi:Sr:Ca:Cu=8:13:45:33 로 Ca과 Cu의 비율이 높은 비초전도상이다.

EDS 분석 결과로 부터 Fe를 도우핑한 시편에서 2212 상이 형성될 수 있는 실제의 Fe 도우핑 농도는 2~3 mol% 이며, Co를 도우핑할 경우 2212 상이 형성되는 실제 도우핑 농도가 3~6 mol%인 반면 Ni이나 Zn를 도우핑할 경우 도우핑 농도 1 mol% 이하에서는 2212 상이 형성되는 실제 도우핑 농도는 2212 조성보다 매우 작은 비율임을 알 수 있었다. 이는 Fe나 Co를 도우핑한 시편에 비해 Ni나 Zn를 도우핑한 시편에서 2212상의 전이 개시 온도가 작은 폭으로 변화하는 원인으로 판단된다.

그림 3은 Fe를 도우핑하여 855 °C에서 12 시간 소결한 BiSrCaCu₂Fe_xO_y(x=0, 0.05, 0.1, 0.2) 시편에서 저항률의 온도 의존성을 나타내고 있다.

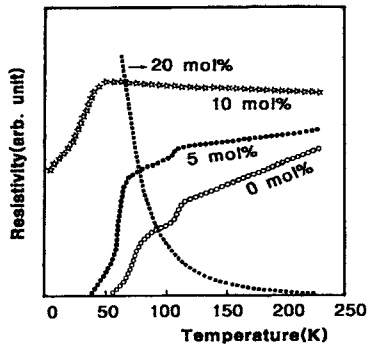


그림 3. Fe 농도에 따른 저항률의 온도 의존성
Fig. 3. Temperature dependence of the resistivity for the various Fe concentrations

그림에서 알 수 있듯이 Fe 이온의 도우핑 농도에 따라 R-T 곡선은 급격한 변화를 보이는데 도우핑 농도가 5 mol% 이하인 경우 2212 및 2223 상이 공존하여 2 단계 전이 현상을 관측할 수 있다. 또한, 도우핑 농도가 5 mol%를 초과하는 경우 2223 상은 소멸되고 1 차 전이에 의해 저항률이 감소하나 0 저항(zero resistance)은 관측되지 않는다. 도우핑 농도 10 mol%인 경우 전이 온도 직전 까지의 저항률 증가 현상은 도우핑 농도 10 mol%를 초과하면 반도체의 거동으로 전환되고 있다. Co를 도우핑한 경우에는 도우핑 농도 5 mol%를 초과하면서 2223 상의 소멸을 관측할 수 있었다.

그림 4는 Fe를 도우핑한 BiSrCaCu₂Fe_xO_y(x=0.05, 0.1, 0.2) 시편의 X선 회절 패턴으로 Fe 도우핑 농도의 증가에 따라 XRD 패턴은 큰 변화를 보여주고 있다. 즉, 도우핑 농도 5 mol%인 경우 2212 상과 CuO의 낮은 피크가 관측되며 도우핑 농도가 10 mol%인 시편에서는 2212, 2201의 반도체상 및 CuO의 낮은 피크가 함께 관측된다. 또한, 도우핑 농도 20 mol%에서는 2212 상의 소멸과 함께 2201의 반도체상과 CuO 상이 주를 이루고 있음을 알 수 있다. XRD 패턴으로부터 분석되는 이러한 변화는 R-T 곡선의 변화와 일치하는 현상으로 Co를 도우핑한 시편에서도 유사하게 관측할 수 있었다.

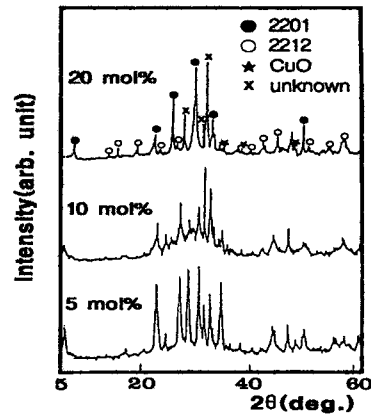


그림 4. Fe를 도우핑한 시편의 X선 회절 패턴
Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Fe doped samples

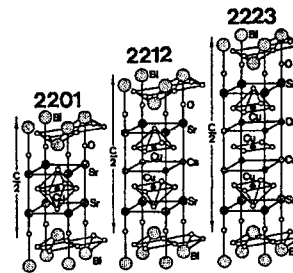


그림 5. BiSrCaCuO 계의 결정구조
Fig. 5. Crystal structures of BiSrCaCuO system
그림 5는 BiSrCaCuO 계에서의 결정구조를 2201, 2212 및 2223 상으로 구분하여 나타냈다.

각각의 결정들 사이에는 Cu 원자 주위의 O 원자

의 배열에서 차이가 있음을 알 수 있다. 즉, 2201의 반도체상에서는 Cu 원자가 6 배위수로 8 면체의 위치에 배열하고 있으며, 2212 상에서는 5 배위수로 스퀘어 피라미드(square pyramid)의 위치에 그리고 2223 상에서는 4 배위수로 스퀘어 피라미드 및 스퀘어 면(square plan)의 위치에 배열하게 된다.

BiSrCaCuO 계에 Fe나 Co를 도우핑시킴에 따라 원자들은 Cu 위치에 치환되어 8 면체의 배열을 이루는 것으로 사료되며 이들 원자들이 Cu 위치에 치환됨으로써 고배위수를 포함하는 결정 구조를 형성하게 되는 것으로 판단할 수 있다. 이는 R-T 특성 곡선에서도 확인할 수 있는데 Fe나 Co의 첨가에 따라 반도체의 거동을 보이며 2212 및 2223 상이 소멸되는 현상은 동일한 맥락으로 생각할 수 있다.

3-2. 제 2 계열 도우핑 원소

그림 6은 Y의 도우핑 농도를 변화시켜 855 °C에서 12 시간 소결, 제작한 BiSrCaCu₂Y_xO_y(x= 0, 0.05, 0.1, 0.2) 시편에서 측정된 R-T 곡선이다.

도우핑 농도 5 mol% 이상인 시편에서는 x = 0인 시편에서 관측되는 2223 상에서 2212 상으로의 전이 현상은 나타나지 않으며 도우핑 농도를 증가시킴에 따라 저항률의 급격한 증가와 함께 초전도상의 전이 단계는 큰 변화를 보이고 있다.

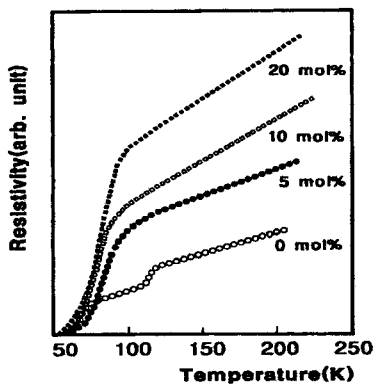


그림 6. Y 농도 변화에 따른 저항률의 온도 의존성
Fig. 6. Temperature dependence of the resistivity for the various concentrations of Y

즉, 제 2 계열에 속하는 도우핑 원소들은 도우핑에 의해 2223 상을 소멸시키며 도우핑 농도의 증가에 따라 2212 상의 전이 개시 온도를 상승시키는

현상을 보이고 있는데 Y나 La과 같은 희토류 원소들이 이 계열의 도우핑 원소로 분류된다.

BiSrCaCu₂O_y 계에 희토류 원소를 도우핑 함으로써 2223 상이 소멸되는 현상은 그림 3-13의 2223 상의 결정 구조에서 2 개의 Ca 위치에 3 개의 Y 원자가 치환되어 안정된 결정 구조를 형성하기 보다 2212 상의 결정 구조를 취하는 것이 훨씬 안정된 상태를 유지할 수 있음을 의미하며 Ca 위치 주변의 Cu 및 O 원자의 배열 상태는 YBa₂Cu₃O₇ 계에서 Y의 배열과 일치하고 있음을 확인할 수 있다.

3-3. 제 3 계열 도우핑 원소

제 3 계열의 도우핑 원소 P 및 K의 특징은 도우핑에 의해 2223 상의 소멸과 함께 2212 상의 전이 개시 온도가 증가하는 경향을 나타내고 있는데 그림 7에 도우핑 원소에 따른 R-T 특성을 나타냈다.

도우핑 농도 5mol%인 경우 2223 상에 의한 저항률의 전이는 관측되지 않으며 2212 상의 전이 현상만 관측된다.

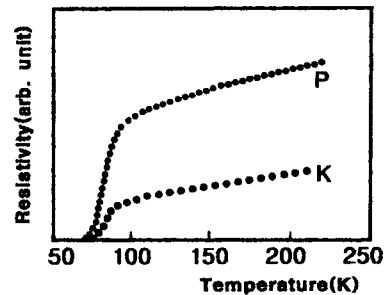


그림 7. 제 3 계열 도우핑 시편의 저항률에 대한 온도 의존성

Fig. 7. Temperature dependence of the resistivity of the group three doped samples

그림 8은 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 3 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 °C를 초과하는 경우 2212 및 2223 상은 2201 상 및 비초전도상으로 분해됨을 보고한 바 있다.

따라서 본 실험 결과로부터 제 3 계열 도우핑 원소의 첨가에 따라 초전도상 형성에 최적인 소결 온도는 저하되는 것으로 분석되며 그 결과로 855 °C에서 소결한 시편들의 초전도상이 쉽게 분해된 것으로 판단된다.

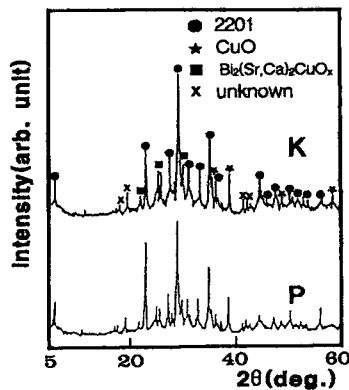


그림 8. 제 3 계열 도우핑 시편의 X 선 회절 패턴
Fig. 8. X-ray diffraction patterns of the group three doped samples

3-4. 제 4 계열 도우핑 원소

그림 9에 B를 도우핑한 $\text{BiSrCaCu}_2\text{B}_x\text{O}_y$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$) 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 4 계열의 도우핑 원소들은 BiSrCaCuO 계에서는 제한된 용해성으로 인해 반응도가 저하된 것을 알 수 있다.

4. 결 론

12 종의 도우핑 원소를 선정, Bi-Sr-Ca-Cu-O 계에 적정량을 도우핑시킨 시편을 제조하여 초전도 특성에 미치는 도우핑의 영향을 조사한 결과, 제 1 계열의 도우핑 원소 Co, Fe, Ni 및 Zn는 Cu 위치에 치환되어 2223 및 2212 상의 임계 온도를 함께 저하시키는 경향을 나타내었으며 제 2 계열의 Y 및 La과 같은 희토류의 도우핑 원소는 Ca 위치에 치환되어 2223 상을 소멸시키며 2212 상의 임계 온도를 상승시키는 특성을 나타내었다. 제 3 계열의 P 및

알칼리 금속 K는 2223 상을 분해시키고 최적 소결 온도를 저하시키는 도우핑 특성을 보였으며 B, Si, Sn 및 Ba과 같은 제 4 계열의 도우핑 원소는 도우핑 농도에 따라 저항률이 다소 변화하나 초전도상의 형성에 큰 변화를 주지 않았다.

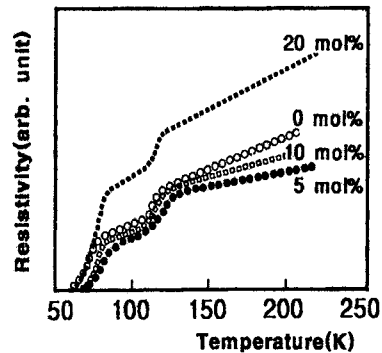


그림 9. B 농도 변화에 따른 저항률의 온도의존성
Fig. 9. Temperature dependence of the resistivity for the various B concentrations

참 고 문 헌

- [1] J. G. Bednorz et al., Z. Phys., B64, pp. 189-193, 1986.
- [2] M. K. Wu et al., Phys. Rev. Lett. 58, pp. 908-910, 1987.
- [3] H. Maeda et al., Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, No. 2, pp. L209-L210, 1988.
- [4] Z. Z. Sheng et al., Nature, Vol. 332, No. 6160, pp. 138-139, 1988.
- [5] S. N. Putilin et al., Nature, Vol. 362, p. 226, 1993.
- [6] A. Sumiyama et al., Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, No. 4, pp. L542-L544, 1988.
- [7] U. Endo et al., Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, No. 8, pp. L1476-L1479, 1988.
- [8] E. Holguim et al., Solid State Commun., Vol. 72, No. 11, pp. 1087-1091, 1989.
- [9] Y. P. Park et al., J. of KIEEME, Vol. 4, No. 3, pp. 201-210, 1991.
- [10] T. Kanai et al., Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 28, No. 4, pp. L551-L554, 1989.
- [11] N. Kijima et al., Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, No. 10, pp. L1852-L1855, 1988.