

## Bi계 치환 고온 초전도체

### Studies of Element Substitution on Superconductivity

#### in Bi-Sr-Ca-Cu-O Oxides

권오홍, 박천제

(Kwon Oh-Heung, Park Chun-Jea)

#### Abstract

The high  $T_c$  phase disappeared and low  $T_c$  phase increased in the substitution of transition elements for Bi ions. The high  $T_c$  phase decreased in the substitution of Si and Sn for Bi ions. The high  $T_c$  phase increased in the substitution of Sb, As and P Which Were the same group of Bi for Bi ions. The substitution of P ions was the most effective and then the high  $T_c$  phase was formed in large quantity by replacing Bi ions with 30% of P ions.

**Key Wards(중요용어) :** high  $T_c$  phase, low  $T_c$  phase, substitution of transition element

#### 1. 서론

1911년 온네스에 의해 초전도체가 발견된 이후 많은 연구가 이루어졌다. 특히 YBCO 계 및 Bi 계의 연구는 많은 발전을 하여왔다. 특히 Bi-Sr-Ca-Cu-O계에는 30K에서 110K 범위의 온도에 3종류의  $T_c$ 를 가진 초전도체가 존재함이 확인된바 있다. 그렇지만 초전도 기초와 결정상의 관계는 아직 확실히 밝혀지지 않고 있다. 또, 고 $T_c$ 상의 체적 분율을 크게 하는 방법으로 Bi의 일부를 Pb로 치환하는 방법, Ca와 Cu과잉의 조성비로 조절하는 방법이 발표되고 있다.

그래서 본 연구에서는 Bi-Sr-Ca-Cu-O계에 있어서 Bi 이온을 각종 원소로 치환함에 따라 더욱더 높은  $T_c$ 를 가진 초전도체의 탐색 및 고 $T_c$ 상의 생성량을 증대시키는 것을 목적으로 재료의 결정구조 및 초전도체 특성의 검사를 실험하였다.

본 연구자는 Bi 이온과 다른 원소와의 치환을 다

음과 같이 크게 구분하였다. 이런 종류의 산화물의 초전도 현상에 있어 중대한 요인으로 작용하는 Cu와 천이원소로써 이것을 다른 천이원소로 치환함에 따라 초전도 특성이 어떠한 영향을 미치는지 조사하였다.

다음으로 Bi이온의 비천이원소에 의한 치환도 실험하였다. 전기저항율이 낮은 물질을 얻을 수 있리라 예측하고 비천이 원소가운데에서도 반도체원소를 선택하였다. 또 Bi와 물리적, 화학적 성질이 유사한 동족원소에 의한 치환을 행하여 그것의 초전도 특성 및 결정상의 변화를 조사하여 이것들을 정리해 발표하고자 한다.

#### 2. 실험 방법

##### 2.1 시료의 작성법

Bi-Sr-Ca-Cu-O계 초전도 산화물을 분말 소결법에 따라 작성하였다. 원료의 조성비는 Bi:Sr:Ca:Cu(1:1:1:2) 및 (1:1:1:3)으로 작성하였다. 출발원료로서의  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ , CaO 및 CuO를 각각 측량하여 이것들을 불밀로 충분히 혼합(0.5~1시간)하였다. 원판상(20×약 3mm)에  $0.1\text{t/cm}^2$ 로 성형한후 800~850°C 공기 중에 5시간 가소하였다. 이것을 분쇄하여 다시

\* 관동대학교 정보통신공학과  
(강원도 양양군·읍 임천리 관동대학교,  
Fax: 033-671-0087  
E-mail : koh@mail.kwandong.ac.kr)

Table1. Substitution elements

종류		치환 원소명
천이 원소	IVa	Ti, Zr
	Va	V, Nb, Ta
	VIa	Cr, Mo, W
비천이 원소	IVb	Si, Sn
	Vb	P, As, Sb

분말로 원판상(10φ×2mm)로 1~2t/cm<sup>2</sup>을 성형하여 공기중 100℃/h의 속도로 승온 하였다.

다음으로 본소성을 830~1270℃의 온도로 5~60시간에 걸쳐 소결하였다. 소결후 100℃/h의 비율로 400℃까지 급냉하였다. 동일한 시료를 3~5개 작성하여 재현성을 확인하였다. 이번의 실험에 있어 치환한 원소명을 정리하여 Table 1에 나타내었다. 치환량은 10~60mol%로 하였다.

## 2.2 측정법

먼저 Tc를 측정하고 온도는 시료 가까이 설치해 둔 히타와 시료층의 진공도에 따라 제어하였다. 저항 측정에는 사단자법을 이용 시료에 흐르는 전류는 1mA로 하였다.

시료는 1×1×10mm의 직방체로 잘라낸 것을 이용하였다. 임계전류밀도의 측정은 시료를 직접 액체 질소에 첨가한 상태로 사단자법에 의하여 실험하였다.

마이너스 효과의 확인은 진동시료형 자력계를 이용

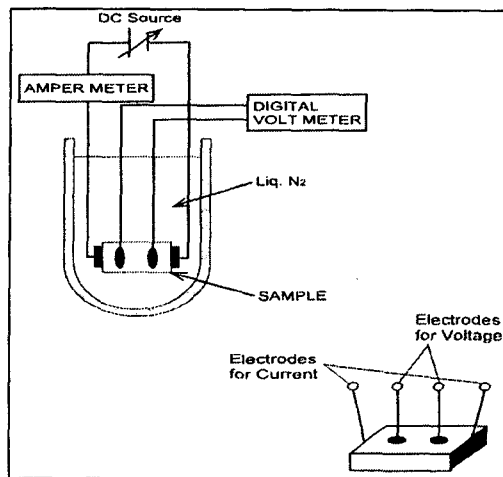


Fig.1 Circuit for measurement of Jc.

하여 측정하였다. 또 질소 온도까지의 자화곡선 및 자화의 온도 의존성의 측정은 진동시료형 자력계로 시료 공간을 배기하여 실험하였다. 온도의 증가는 히타와 시료공간의 진공도에 따라 제어하였다.

출력 신호는 AD 콘버터를 지나 CPU로 처리하였다. 자화의 온도 의존성은 그림1과 같이 실험하였다. 여전히 자화의 온도 의존성은 인가자계 7KOe로 측정하였다.

## 3. 실험 결과

### 3.1 천이원소치환에 의한 초전도 특성

Bi를 다른 천이원소로 치환한 시료를 작성하고, 그 초전도 특성을 측정하였다. 그 결과를 다음과 같이 표시하면 그림2는 작성한 시료중에서 대표하는 예로 Zr(IVa족) Nb(Va족) Mo(VIa족)로써 치환한 시료의

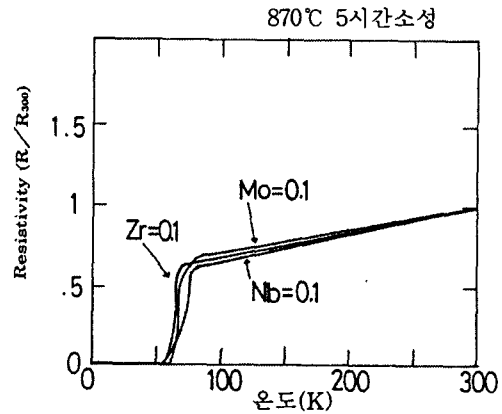


Fig2. Temperature dependence of resistivity for Bi<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>SrCaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>

Table 2. Relation between Tc and substitution elements

element	Tc high Tc phase (K)	low Tc (K)
Ti	110	52
Zr	110	60
V	110	64
Nb	110	57
Ta	110	56
Cr	110	40
Mo	110	61
W	110	65

저항온도 의존성을 표시하였다. 아직 표2는 여러 원소들을 Bi이온 10mol(%) 치환한 경우에 고Tc상의 유무 및 저 Tc상을 표시한다.

그 결과로부터 천이원소로 치환하면 고Tc상은 없어지며 아직 저 Tc상의 Tc는 더욱더 저하하는 경향이 있다. 그 원인은 이것의 천이원소가 결정 구조중에 Bi의 위치에 치환하여 변화하기 전에 실제에는 같은천이원소에 있는 Cu의 위치에 들어갔다고 생각되어 진다.

### 3.2 비천이 원소에 있어서 초전도 특성

비천이 원소중에 반도체원소를 치환하여 저항율이 작은 것을 얻으려고 하였다. Bi를 Si 및 Sn을 각각 10mol% 치환한 시료의 저항온도 의존성을 그림 3에 표시하였다. Si로 치환한 경우는 실온에서 90K까지는 저항이 직선적으로 감소한다. 저항이 완전하게 0이 되는 온도는 38K이다. 또한 Sn으로 치환한 시료는 최초 120K에서 저항의 감소가 일어나며 90K에서도 또 한번의 저항 감소가 일어나서 62K에서 저항이 0으로 되어 초전도 상태가 되었다. 지금까지의 원소 이온반경은 어느것이든지 작으며 Bi이온과 같은 큰 것으로 치환했을 때 득이 될지 판단이 서지 않지만 40mol% 까지 차단했을때는 여러반응이 일어나는 것을 X선 분석결과 확인 할 수 있었다.

### 3.3 Vb족 비천이원소(As, Sb, P)의 치환에 있어서 초전도 특성

As, Sb, P는 Bi와 같은 Vb족에 속해있으며, 그원

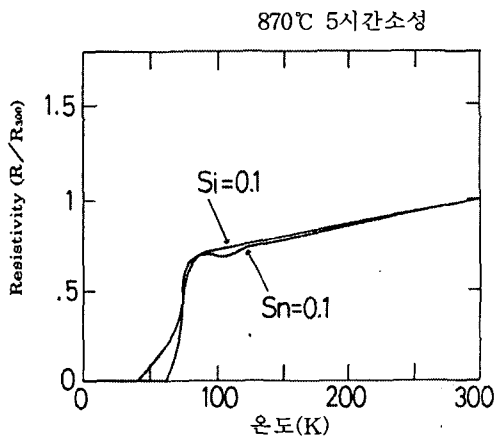


Fig3. Temperature dependence of resistivity for  $Bi_{1-y}M_ySrCaCu_2O_x$

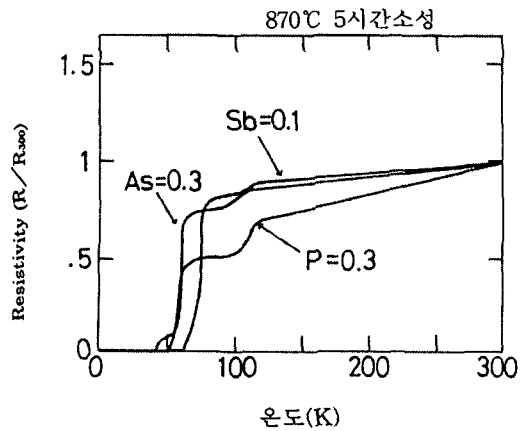


Fig.4 Temperature dependence of resistivity for  $Bi_{1-y}M_ySrCaCu_2O_x$  (M=Sb, As, P)

자 상태로부터 물리적, 화학적 성질은 서로 비슷하다. 아직 어느것이나 저용점에서 반응성을 촉진시키는 효과가 있으므로 이 원소로 Bi를 치환한 시료를 작성하고 그 초전도 특성을 측정하였다.

그림 4는 Sb, As 및 P의 저항온도의존성을 나타낸 것이다. Bi을 As로 30mol% 치환한 시료의 저항온도의존성은 약 120K 부근에서 제 1단계의 저항감소가 나타나서 제 2단계는 90K 부근에서 저항 감소가 있으며 제3단계는 45K에서 저항의 감소가 나타나 43K에서 완전한 초전도 상태로 되었다.

10mol% Sb로 치환한 시료에서는 약 110K에서 제 1단계 저항 변화가 나타나 제2단계는 90K 부근에서 저항감소가 나타나서 65K에서 완전한 초전도 상태로 되었다. Bi이온을 P로 30mol% 치환한 경우는 저온으로 내려감에 있어서 저항율은 조금씩 감소한다. 110K부근에서 고 Tc상이 존재하고 80K 부근 및 50K에서는 저 Tc상이 존재한다.

지금까지의 결과에서 어느 원소를 치환한 경우에도 고 Tc상이 증대하고 원자번호가 작은 원소로 치환한 것이 고 Tc상이 생성하기 쉬운 경향을 보였다. 결국 P, As, Sb 순으로 고 Tc상의 생성에 효과적임을 알 수 있었다.

### 3.4 Bi를 P으로 치환한 시료의 초전도 특성

3-3에서 이야기한 것과 같이 Bi를 P으로 치환한 시료는 고 Tc상이 많이 생성되는 것을 알았으므로 P치환량을 0 ~ 60mol% 변화시키면서 초전도 특성을 세밀하게 조사하였다.

그림5는 Bi를 P으로 치환한 시료의 저항률 온도의

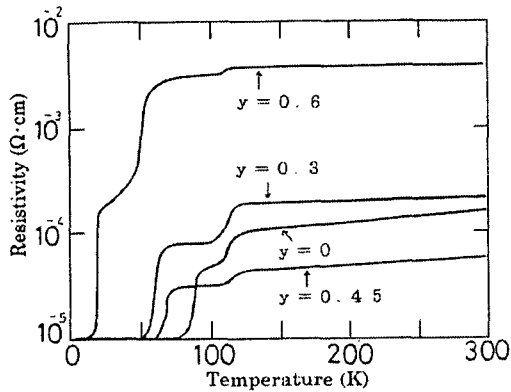


Fig.5 Temperature dependence of resistivity for  $\text{Bi}_{1-y}\text{P}_y\text{SrCaCu}_2\text{O}_x$  (M=Sb, As, P)

존성을 나타낸 것이다. 이 그림에서 p에 의한 치환량의 변화와 고 Tc상의 생성량에 있어서 검토한다. P치환량이 60몰%에서는 작은 고 Tc상이 존재하지만 새로운 Tc = 20K 나타남으로 인하여 전체적인 결정구조에 변화를 가져왔다고 생각되었다. 특히 30몰% 치환한 경우 고 Tc상이 최대로 됨을 알수 있었다.

그림 6은 P의 치환량 및 임계온도의 관계를 나타낸 그림이다. 3-3절에서 이야기한 것과 같이 3종류의 초전도 상이 존재하고 있으므로 그것들의 변화를 조사하였다. 언제나 110K 부근에 고 Tc상( $H_{Tc}$ 상)이 존재하며 그 존재량은 P의 치환량이 30mol% 일 때 최대가 되었다. 또한 저 Tc 상은 2종류가 존재하였으며, 하나의 저 Tc상( $L_{Tc}$ 상)은 P의 치환량이 증가하면 저하하는 경향을 나타내며, 또다른 저 Tc상은 P의 치환량이 60mol%의 경우였으며 Tc은 13K로

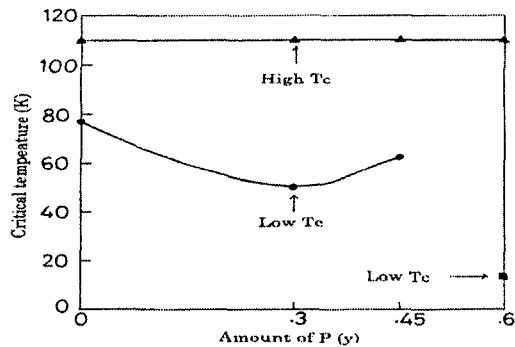


Fig.6 Relation between amount of P and critical temperature in the series of  $\text{Bi}_{1-y}\text{P}_y\text{SrCaCu}_2\text{O}_x$ .

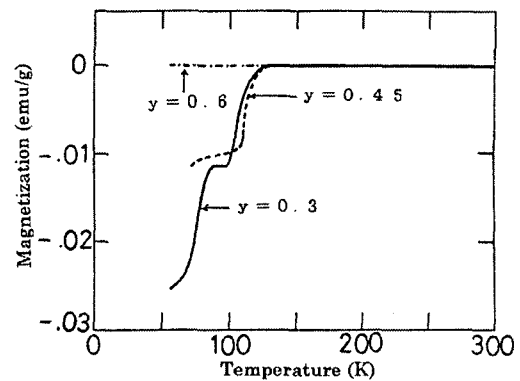


Fig.7 Temperature dependence of magnetization for  $\text{Bi}_{1-y}\text{P}_y\text{SrCaCu}_2\text{O}_x$

나타났다. P을 치환함에 있어서 고 Tc상의 생성효과가 있었으므로 Sr, Ca, Cu를 P으로 치환하는 실험을 하였지만 좋은 결과를 얻지못하고 고 Tc상의 생성량은 감소하였다.

다음 그림7은 Bi를 P으로 치환한 경우 교류자화의 온도의존성을 나타낸 것이다. 이 그림을 보면 약 110K까지는 자화는  $\text{Oemu}/\rho$ 로 있지만 30mol% 및 자화율의 감소가 110K와 80K에서 나타났다.

P으로 45몰% 치환한 경우는 30mol% 치환한 경우와 비교하면 고 Tc상에 있어서 110k에서 자화감소가 직각에 가깝게 나타났다. 그러나 고 Tc상에 있어서 자화의 감소는 30mol%의 시료가 조금 크게 나타났다. 이 결과에서 보면 30mol%의 시료가 고 Tc상의 생성량이 조금 조금 많이 나타나는 것으로 생각되어진다. 60mol% P으로 치환한 시료에 있어서는 저 Tc상의 비율이 증가하였으므로 110k에서는 자화율의 감소는 보이지 않았다.

다음은 Bi를 P으로 치환한 시료의 결정상에 관해서 그림 8에 나타낸 것이다.  $\text{BiSrCaCuO}_x$ 의 X선 회절에서 비교하면 60mol% 치환한 시료 이외의 시료에서는 변화가 없었으므로 동일 결정 구조로 된 것을 알수 있었다. 그러나, 60mol% 치환한 시료의 결정상은 명확하게 다르게 나타남을 알수 있다. 이것을 볼 때 저항 및 자화율의 온도의존성의 상이 다르게 나타남을 대응하고 있다.

#### 4. 결론

지금까지 실험한 목적은 보다 높은 Tc를 갖는 물질의 합성 및 고 Tc상의 단상화를 목적으로 하여 Bi

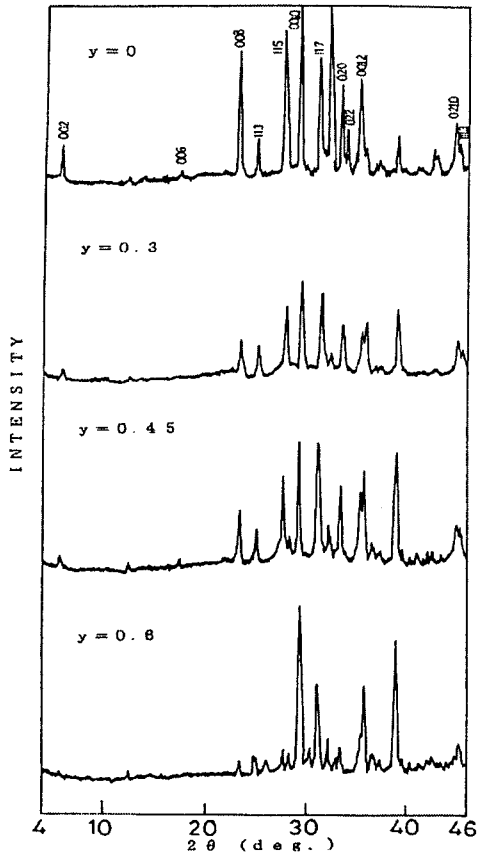


fig.8 X-ray diffraction diagrams for  $\text{Bi}_{1-y}\text{P}_y\text{SrCaCu}_2\text{O}_x$

계 고온초전도체에 여러 종류의 원소를 치환하였다. 그 결과 천이원소로 치환한 경우는 고Tc상은 소실되고 저 Tc상만 존재하고 좋은 결과는 나타나지 않았다. 또한 Bi 뿐만 아니라 Sr, Ca, Cu의 치환에 있어서도 똑같은 결과를 나타내었다.

### 참고 문헌

- [1]. H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi and T.Asano: Jpn.J.Appl,Phys,27,(1988) L209.
- [2]. J.M.Tarascon, W.R.Mckinnon, P.Barboux, D.M.Hwang, B.G.Bagley, L.H.Greene, G.W.Hull, Y.Lepage: Phys.Rev.B37(1988) 7458.
- [3]. R.M.Hazan, C.T.Prewitt, R.J.Angel, N.L.Ross, L.W.Finger, C.G.Hadidacos, D.R.Veblen, P.J.Heaney, P.H.Hor, R.I.Meng, Y.Y.Sun, Y.G.Wang, Y.Y.Xue, Z.J.Huang, L.Gao, J.Bechtold and C.W.chu: Phys.Rev.Lett.60(1988)1174
- [4]. M.Takano, J.Takada, K.Oda, H.Kitaguchi, Y.Miura, Y.Ikeda, Y.Tomii and H.Mazaki, Jpn.J.Appl,Phys.,27(1988)Li041
- [5]. M.F.Yan, W.W.Rhodes and P.k.Gallagher: J.Appl.Phys.63 (1988) 821.
- [6]. 권오홍 帝京平成大學校紀要 제 9권 제 2호 (1997.12) p 1~9.