

Superconducting and Normal-state Properties of $Y(Sr_{2-x}Ba_x)Cu_{2.7}Mo_{0.3}O_z$

Hark Moo Her, Ho Keun Lee*

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

The effect of Ba substitution for Sr on the lattice parameters and the temperature dependence of the thermoelectric power and electrical resistivity has been investigated for $Y(Sr_{2-x}Ba_x)Cu_{2.7}Mo_{0.3}O_z$ ($x=0\sim 2.0$). Both a and c lattice parameters increase as the Ba content, x increases. The correlation between T_c and the carrier concentration estimated from the thermoelectric power data indicates that the change of hole concentration is negligible for $x \leq 1.0$ in contrast to the large change for $x > 1$.

Keywords : Ba doped, $YSr_{2-x}Ba_xCu_{2.7}Mo_{0.3}O_z$, T_c

I. 서론

$YBa_2Cu_3O_z$ (Ba-123)은 구조적으로 초전도 특성을 나타내는 것으로 간주되는 두개의 CuO_2 평면과 전하저장 역할을 하는 한 개의 CuO 사슬층으로 구성된다[1]. Ba-123 구성에서 초전도 특성에 중요 영향을 미치는 구성원소를 파악하기 위한 치환연구 결과 Y 자리에 Pr, Tb, Ce를 제외한 희토류 원소 R을 치환하면 임계온도의 큰 변화 없이 모두 약 90 K의 임계온도가 관측됨이 보고되어 있다[2]. 또한 Cu 자리에 여러 가지 천이 금속을 치환하면 모든 경우 임계온도가 감소함이 알려져 CuO_2 평면 및 CuO 사슬층이 Ba-123의 초전도 특성에 큰 영향을 미침을 알게 되었다[3][4]. 한편 Ba 자리에 원자가 같은 Sr을 치환하면 몰비로 50%까지 치환됨이 알려져 있으며 이 경우 임계온도는 처음 약 90 K에서 80 K로 감소함이 보고되어 있다[5][6][7]. Sr의 치환에 따라 T_c 가 감소하는 원인에 대해서는 여러가지 논의 [6]가 있지만 아직 정확한 원인에 대해서는 밝혀진 상태가 아니다.

본 연구에서는 $Y(Sr_{2-x}Ba_x)Cu_{2.7}Mo_{0.3}O_z$ 의 구성으로 시편을 제작하여 Ba를 0부터 2.0까지 변화시키면서 Ba양에 따른 격자상수의 변화 및 전기저항과 열기전력의 온도 의존성 등을 조사하여 Sr자리에 Ba를 치환한 효과를 조사하였으며 이를 Ba-123에서 Ba대신 Sr를 치환한 효과와의 차이를 조사하였다.

II. 실험방법

시편은 $SrCO_3$, Y_2O_3 , $BaCO_3$, MoO_3 , CuO 분말을 몰비로 합성하여 고상반응법으로 제작하였다. 제작된 시편, $Y(Sr_{2-x}Ba_x)Cu_{2.7}Mo_{0.3}O_z$ ($0.0 \leq x \leq 2.0$)은 $975 \sim 1000$ °C 사이에서 5~10시간 하소한 후 100 °C이하까지 서서히 냉각시켰다. 이 시편을 다시 성형하여 $975 \sim 1080$ °C사이에서 20시간 소결하였다. 모든 열처리는 산소분위기에서 이루어 졌으며 Sr의 양이 많을수록 높은 온도에서 열처리 하였다.

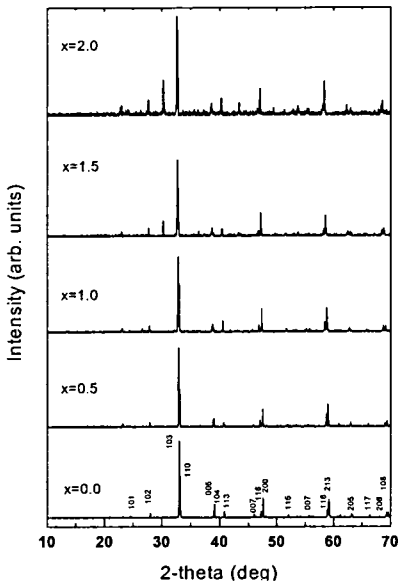
시편의 순도와 격자 상수는 X-선 회절분석실험으로 조사되었으며, 이 때 $CuK\alpha$ 선을 이용한 Bruker D5005 분말 회절 장치가 이용되었다. 측정은 0.02° 간격으로 $2\theta = 10 \sim 70^\circ$ 영역에서 행해졌으며 사용된 전압과 전류는 각

*E-mail: hkleee221@kangwon.ac.kr

각 40 kV, 30 mA 였다. 비저항과 열기전력은 CTI-Cryogenics 사의 헬륨순환 냉동기를 이용하여 측정하였으며 온도는 Lakeshoer 330 자동 온도조절기와 실리콘 다이오드 센서를 사용하여 300 K 에서 15 K 까지 측정하였다. 비저항은 DC 사단자 접점법을 사용하였으며, 측정에는 10 mA 의 전류가 이용되었다. 열기전력은 미분방법으로 측정하였으며, 시편 양단간의 온도차는 약 2 K 정도를 유지했다. 이때 열기전력을 측정하는 연결선으로 구리선을 이용했으며 전압은 Keithley 182 나노전압계를 사용하여 측정하였다. 측정된 열기전력 값은 구리의 절대 열기전력 값을 보정했다.

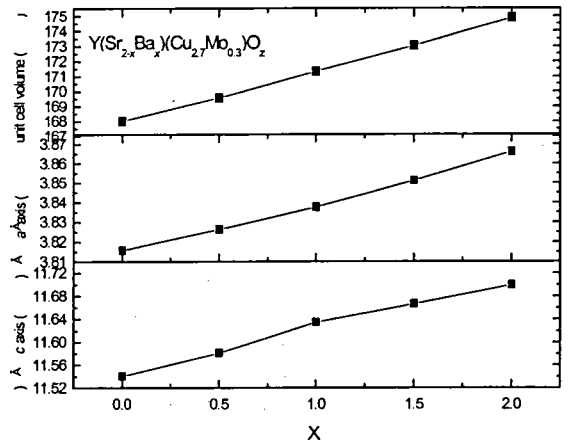
III. 결과 및 토의

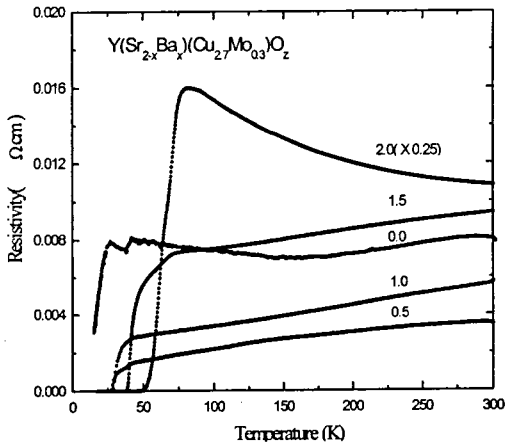
$Y(Sr_{2-x}Ba_x)Cu_{2.7}Mo_{0.3}O_z$ ($0.0 \leq x \leq 2.0$)의 X-선 회절 실험결과가 그림 1에 나타나 있다. 그림1에서 보는 바와 같이 $x=1.0$ 이하에서는 거의 단일상을 보이고 있으며 $x=1.5$ 이상에서는 약 30° , 35° 및 38° 에서 알려지지 않은 불순물 피크가 관측되었다. X-선 회절결과



주 피크들은 그림 1에 표시되어 있는 바와 같이 정방정계구조로 밀러지수 매김 할 수 있었다. 이로부터 계산된 시편의 격자상수의 변화가 그림 2에 요약되어 있다. 그림 2의 결과는 a축과 c축의 길이 그리고 결정의 부피 모두가 Sr자리에 치환된 Ba의 양, x가 증가함에 따라 단조하게 증가함을 보여주며 이는 Sr자리에 Ba이 잘 치환됨을 시사한다. X-선 회절결과는 Ba의 치환량 x가 1.5이상일 때 불순물이 나타나는 것을 보여주지만 격자 상수의 변화는 고용한계가 $x=1.0$ 보다 클 수 있음을 보여주는 것으로 간주되며 적합한 방법으로 열처리하면 단일상을 만들 수도 있을 것으로 예상하고 있다.

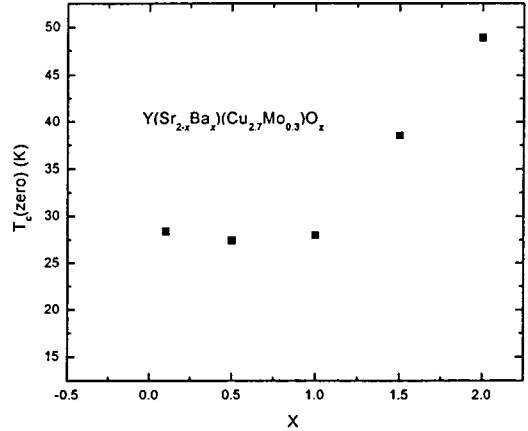
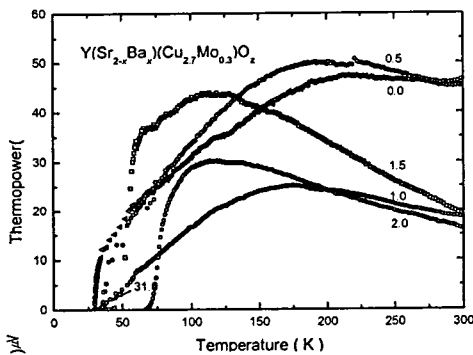
그림 3은 시편 $Y(Sr_{2-x}Ba_x)Cu_{2.7}Mo_{0.3}O_z$ ($0.0 \leq x \leq 2.0$)의 비저항 측정 결과이다. Ba 이 치환되지 않은 경우에는 본 연구의 실험 조건에서는 15 K 이상의 온도에서 저항이 0이 되지 않았다. 그러나 Ba의 양 x가 0.1 이상 일 때는 저항이 0이 되었으며 그림 4에서 요약되어 있는 바와 같이 Ba의 치환량이 0.1 ~ 1.0 일 때는 약 28 K의 거의 일정한 임계온도 특성을 보이며, Ba의 치환량이 1.0 이상에서는 치환량이 증가할 수록 임계온도가 증가함을 보여준





다. 이 결과는 Ba-123에서 Ba대신 Sr을 치환하면 거의 선형적으로 임계온도가 변화하는 특성과는 매우 대조적이다[5][6][7]. 그림 3의 결과는 Ba의 치환량, x가 1.0 이상일 경우 임계온도가 증가함에도 불구하고 정상상태의 비저항값이 크게 나타남을 보여준다.

그림 5는 시편, $Y(Sr_{2-x}Ba_x)Cu_{2.7}Mo_{0.3}O_z$ 의 온도에 따른 열기전력 값을 나타낸 그림이다. 열기전력 값은 모두 임계온도 이상에서 양의 값을 보여주고 있다. Ba의 치환량, x가 1.0 이하일 때는 임계온도 이상에서 온도가 증가할수록 위로 볼록한 형태의 열기전력 곡선을 보이며 열기전력의 최고값은 Ba치환량이 증가할수록 낮은 온도 쪽으로 이동함을 보여준다. 이 경향은 Ba의 치환량이 1.5 이상 일 때도 관측되고 있



는데 이 때는 열기전력이 최고값에 도달한 후 온도가 증가할수록 열기전력 값이 거의 선형적으로 감소함을 보여주고 있다. 특히 상온에서의 열기전력 값은 Ba 치환량, x가 0 이상, 0.5 이하인 경우 약 43 $\mu V/K$ 의 일정한 값을 보이며, x가 1.5 이상인 경우는 Ba 치환량이 증가할수록 열기전력 값이 감소함을 보여준다. 그러나 Ba의 치환량이 1.0 인 경우의 열기전력 값은 Ba의 치환량이 1.5인 경우보다도 측정된 전 온도 영역에서 낮게 관측되었다.

S.D. Obertelli 등[8]은 여러 종류의 산화물 초전도체에 대한 열기전력 측정을 통해 상온(290 K)에서의 열기전력(S_{290})이 CuO_2 평면에서의 홀 농도 사이에 강한 상관관계가 있음을 보였다. 이 관계에 의하면 상온에서 음의 열기전력이 관측되어 지는 것은 홀 농도가 최적상태보다도 과잉의 상태에 있음을 나타내며 홀 농도가 최적인 상태에서는 열기전력 값이 약 1내지 2 $\mu V/K$ 의 값을 보인다. 또한 CuO_2 평면의 홀 농도가 최적상태보다 작아질 수록 열기전력 값이 양의 값으로 증가하게 된다. 이러한 논의에 의하면 그림 5의 결과는 조사된 시편 모두는 홀부족(under-doped) 상태임을 보여준다. 또한 $Y(Sr_{2-x}Ba_x)Cu_{2.7}Mo_{0.3}O_z$ 구성에서 Ba의 치환량이 0.1에서 0.5인 경우 상온의 열기전력이 일정하게 관측되어 지고 x=1.5 이상일 경우에는 상온 열기전력 값이 감소하는 것은 CuO_2 평면에서의 홀 농도가 Ba의 치환량이 증가함에 따라 처음 일정한 상태를 유지하다가 1.0 이상 일 때는 증가하게 됨을 지시하며 이 결과는 그림 4의 임계온도의 변화와 매우 좋은 일치를 보여주는 것으로 사료된다. 그런데 Ba의 치환량, x가 1.0

인 경우에는 전체적인 열기전력도 감소하고 상온에서의 열기전력 값도 매우 작게 관측되고 있는데 현재 그 요인은 명확하지 않다. 최근 Licci등[6]은 $Y(Sr_{2-x}Ba_x)Cu_3O_7$ 의 구성에서 x 가 1인 경우 Ba 과 Sr의 질서 있는 배치(ordering)가 생길 수 있음을 보여주었는데 관측된 현상이 이와 연관되는지는 계속 검토되어야 한다.

IV. 결론

본 연구에서는 $Y(Sr_{2-x}Ba_x)Cu_{2.7}Mo_{0.3}O_7$ 시편에서 Ba 치환량을 $x=0\sim 2.0$ 까지 변화시킨 시편에 대해 X-선 회절분석으로 구조적인 특성을 조사하고 전기저항 그리고 열기전력을 측정하였다. 그 결과 시편의 격자상수 값은 a 축, c 축 모두 선형적인 증가를 보여주었다. 비저항 측정 결과 Ba 치환량이 0.1~1.0 일 때는 약 28K의 일정한 임계온도 특성을 보여주었으며 Ba치환량이 1.0 이상에서는 Ba 치환량이 증가할수록 임계온도가 증가하는 특성을 나타냈다. 이러한 임계온도 변화특성은 열기전력 측정으로 분석되는 홀 농도의 변화로서 설명 할 수 있었다. 본 연구의 결과는 Ba-123에서 Ba대신 Sr이 치환되면 임계온도가 거의 선형적으로 감소하는 특성을 보이는 것과 매우 대조적이며 앞으로 그 원인이 규명되어야 한다.

References

[1] Chalres P. Poole, Jr. Timir Data, Horacio A.Farach ,Copper Oxide Superconductors, New York, John Wiley & Sons ,1988.

[2] P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Q. Wang, L. Gao, Z. J. Hung, J. Bechtold, K. Forster, and C. W. Chu, Superconductivity above 90K in the Square-Planar Compound System $ABa_2Cu_3O_{6+x}$ with $A=Y, La, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, \text{ and } Lu,$ ” Phys. Rev. Lett. **58**, 1891-1893 (1987).

[3] Y. Maeno, T. Tomita, M. Kyogoku, S. Awaji, Y. Aoki, K.Hoshino, A. Minami, and T.Fujita , Nature , “Substitution for copper in a high- T_c superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-d}$,” **326** ,12, 512-514 (1987).

[4] J. M. Tarascon, P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Greene, G. W. Hull, M. Eibschutz, and S. A. Sunshine, “Structure and physical properites of the metal substituted $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-y}$ preovskite,”Phys. Rev. **B37**, 7458-7469 (1988).

[5] B.W.Veal, W.K.Kwok, A.Umezawa, G.W.Crabtree, J.D.jorgensen, J. W. Downey, L.J. Nowicki, A. W. Mitchell, A. P. Paulikas, and C.H.Sowers “Superconductivity in $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7.5}$ Appl. Phys. Lett. **51**.279-218 (1987).

[6] F. Licci, A. Gauzzi, and M. Marezio, G. P. Radaelli, R.Masini, C. Chaillout-Bougeral “Structural and electronic effect for Ba in $Y(Ba_{1-x}Sr_x)_2Cu_3O_w$ at varying w ,” Phy. Rev. **B58**. 15208-15217 (1998).

[7] 하동한, 변순예, 민형식, 이규원, “ $YBa_{2-x}M_xCu_3O_y$ ($M = Sr, La$)에서의 양공농도와 초전도 특성,” Sae Mulli. **39**, 130-135 (1999).

[8] S. D. Obertelli and J. R. Cooper, J. L. Tallon, “Systematics in the thermoelectric power of high- T_c oxides,” Phys. Rev, **B46**, 14928-14931 (1992).