

고온 초전도체 Bi-Sr-Ca-Cu-O 계의 합성 및 물성

金 墩 · 趙勝九 · 林鍾泰 · 金奎弘¹ · 崔在時

연세대학교 이과대학 화학과

(1988. 4. 22 접수)

Synthesis and Properties of the High-Tc Superconductive Bi-Sr-Ca-Cu-O Systems

Don Kim, Seung Koo Cho, Jong Tae Lim, Keu Hong Kim¹, and Jae Shi Choi

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received April 22, 1988)

산화물 고온초전도체인 Ba-La-Cu-O 계에 관한 Bednorz와 Müller의 보고¹ 이후 많은 연구진들이 유사한 계에 대한 연구를 수행해 왔으며, Chu와 공동 연구자들에 의해 액체 질소의 끓는 온도 이상에서 초전도현상이 일어나는 Y-Ba-Cu-O 계가 최초로 보고되었다². 최근에는 이 트롬을 포함하지 않는 새로운 고온 산화물 초전도체에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

Maeda 등은 BiSrCaCu₂O₇(이하 1112)계에서 초전도 현상이 시작하는 온도가 120K임을 발견하였으나 80K 부근까지 저항이 완전히 없어지지 않음을 보고하였다³. Tarascon 등은 Bi₄Sr₃Ca₃Cu₄O(4334) 조성을 가진 화합물이 85K에서 초전도성을 보이고, 화합물의 구조는 정방정계($a=3.818\text{Å}$, $c=30.6\text{Å}$)이며, 초전도 현상이 일어나기 시작하는 온도는 열처리 과정에 크게 의존한다고 보고하였다⁴. 또한 Sleight 등은 Bi-Sr-Ca-Cu-O 화합물이 116K에서 초전도 전이가 일어나기 시작하며 저항이 완전히 없어짐을 발견하고, 그들이 합성한 화합물들이 YBa₂Cu₃O_{7-x} 화합물과는 다른 형태를 가진 사방정계임을 발표했다⁵.

이와 같이 Bi-Sr-Ca-Cu-O 계에서 초전도 전이가 시작되는 온도는 Y-Ba-Cu-O 계보다 높은 온도인 120K 부근으로 일반적으로 알려져 있고

부드러운 물성을 가지고 있어 응용성이 클 것으로 기대되고 있으나 기본물성인 구조에 관해서는 많은 논란의 대상이 되고 있다. 그러므로 본 연구에서는 다양한 조성의 Bi-Sr-Ca-Cu-O 계의 합성과 구조 및 물성을 밝히고자 한다.

시료 제조 및 분석 결과: 고체반응을 통해서 BiSrCaCu_xO₇ 계에서 $1 \leq x \leq 3$ 의 넓은 조성영역을 가진 고온 초전도체를 성공적으로 합성할 수 있었고 이 계들에서 초전도전이가 일어나는 최고 온도는 120K 부근이었다. 합당한 원소조성비(Bi-Sr-Ca-Cu; 1111, 1111.5, 1112 및 1113)를 가지도록 99.9% 순도를 가진 Bi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃ 및 CuO 분말을 평량하였다. 이 분말들을 마노막자사발에서 균일하게 혼합한 후 공기중 800-900°C에서 17시간동안 회화하였다. 회화하여 뭉쳐진 시료를 다시 마노막자 사발로 잘 간후, 직경 13mm, 두께 1mm의 시편으로 만들었다. 이 시편을 조성에 따라 다소의 온도차는 있지만 공기중 840°C 부근에서 20시간 이상 열처리한 후 급냉각 혹은 서냉하였다. 제조된 시료들은 완전히 검은색이었으며 외관상 균일해 보였고 Y-Ba-Cu-O 계와는 달리 냉각속도에 따른 현저한 구조변화 및 Tc 변화는 감지할 수 없었다. 그러나 열처리조건에 따라서는 1112 및 1113 조성에서 시료의 부피가 3배정도 증가

하는 현상을 보인다. 모든 시료들은 액체질소 온도에서 Meissner 효과를 관찰함으로써 쉽게 초전도성을 확인했으며 각계에 포함된 산소량은 현재 분석중에 있다. 합성된 시료들의 구조는 Philips PW-1710 X-선 회절기를 사용하여 $\text{CuK}\alpha$ 선으로 분말회절 분석하였다. Fig. 1에 $\text{Bi}_1\text{Sr}_1\text{Ca}_1\text{Cu}_{1.5}\text{O}_x$ (1111.5)계의 X-선 회절선을 나타내었다. 냉각속도에 따른 회절선의 형태변화는 나타나지 않았다. 조성이 1111, 1112 및 1113의 경우에도 모두 Fig. 1과 유사한 회절선을 가지고 있으나 부피가 증가된 시료의 경우에는 다소 상이한 형태를 나타냈다(Fig. 2). Table 1에 수록한 것처럼 각 피크에 대해 Miller 지수를 부여할 수 있었고, 최소자승법으로 계산한 결과 결정구조는 Tarascon 등의 보고⁴와는 달리 정방정계보다 사방정계에 잘 일치하였으나, Table 2에 나타난 바와 같이 격자상수 a 와 b 간의 차이가 0.02 \AA 정도이므로 유사정방정계(pseudo tetragonal)로 보는 것이 합당했다. 또한 구리의 조성이 증가함에 따라 격자 부피가 감소하는 추세를 가진다. 그러나 부피가 증가된 계는 명확히 Miller 지수를 구할 수 없었으며 구조 및 부피증가에 대한 원인을 현재 규명중에 있다. 미분해된 상태의 CuO 의 회절선은 부피 증감과는 관계없이 $2\theta=38.6^\circ$ 에서 흔히 나타나게 되는데, 최적조건으로 열처리를 수행한 1112 화합물에서

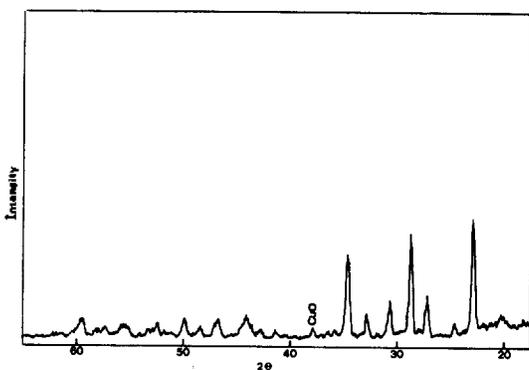


Fig. 1. Powder X-ray diffraction pattern of the unexpanded 1111.5 composition is shown. Those of the 1111, 1112, 1113 have similar shape. Major diffraction peaks are indexed in terms of the orthorhombic (pseudo tetragonal).

Table 1. Powder X-ray data for 1111.5 compound

h	k	l	d(obs)	d(calc)	I/I ₀
0	0	6	5.1577	5.1516	16
0	1	4	4.4639	4.4543	13
0	0	8	3.8683	3.8637	100
1	1	3	3.6009	3.6008	11
1	1	5	3.2634	3.2638	28
0	0	10	3.0909	3.0910	77
1	1	7	2.8957	2.8989	28
0	2	1	2.7118	2.7150	19
0	0	12	2.5739	2.5758	64
2	0	10	2.0363	2.0375	20
2	2	0	1.9276	1.9216	16
2	2	4	1.8638	1.8648	9
0	3	1	1.8118	1.8139	16
3	1	7	1.5968	1.5984	8
2	2	12	1.5415	1.5402	16

Table 2. The Lattice parameters of the unexpanded Bi-Sr-Ca-Cu-O systems

Composition	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
1111	5.41	5.46	31.0	916
1111.5	5.42	5.45	30.9	912
1112	5.43	5.44	30.8	909
1113	5.42	5.44	30.3	893

는 나타나지 않았다. 시료들의 온도 변화에 따른 전기저항 변화는 교류 사단자법을 이용하여 측정하였다. 시료와 측정 전극의 접촉은 Indium으로 유지하였으며 온도는 구리-콘스탄탄 열전대로 측정하였다. Fig. 3에 부피가 증가되지 않고 급냉한 시료들의 온도에 따른 저항변화를 나타냈다. 모든 시료들은 상온에서 120K 부근까지 저항이 선형적으로 감소하며, 이 온도이하에서는 선형성이 없어져서 100K 부근에서 급격한 저항 감소가 일어나서 1111, 1111.5, 1113은 79K 부근에서 저항이 완전히 없어졌다. 최적 열처리 조건으로 처리한 1112는 83K 부근에서 완전히 저항이 없어졌고 서냉한 시료들도 유사한 경향을 보였다.

본 연구진은 $\text{Bi-Sr-Ca-Cu}_x\text{-O}_y$, $1 \leq x \leq 3$ 계가 유사 정방정계를 가지며 $a=5.42(\pm 0.02) \text{ \AA}$, $b=5.45(\pm 0.02) \text{ \AA}$ 및 $c=31.0-30.3 \text{ \AA}$ 정도의 격

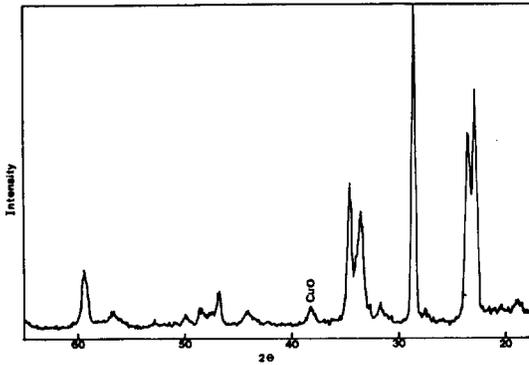


Fig. 2. Powder X-ray diffraction pattern of the volume expanded 1113 composition is shown.

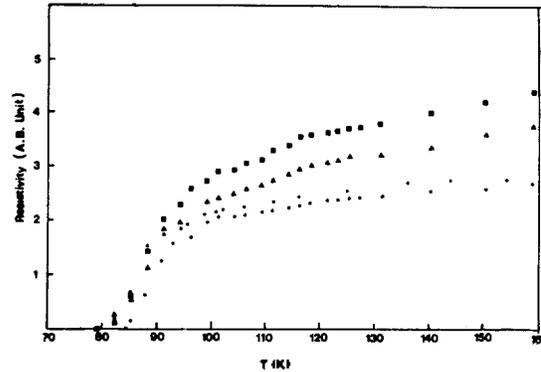


Fig. 3. Temperature dependences of the resistances of unexpanded 1111(○), 1111.5(△), 1112(●) and 1113(■).

자상수를 가짐을 확인했으나 부피가 증가된 계의 조성에 대해서는 Miller 지수 및 격자상수를 확인하지 못하였다. 외관상 Fig. 1에 나타난 1111의 회절선과 Fig. 2에 보인 부피가 증가된 계의 회절선은 피크가 나타나는 값이 유사하여 동일한 결정 구조를 가질 것으로 예상되나, 사방정계 혹은 정방정계로 Miller 지수를 설정하여 격자상수를 구할 경우 상당한 오차를 유발했다. 그러므로 부피가 증가된 계의 경우는 1111 등과 다른 구조를 가질 것으로 예상되고 회절선의 상대적 세기가 크게 나오는 것으로 보아 결정성이 증가된 것으로 판단된다. 부피가 증가된 계에 대한 확실한 구조 분석은 현재 진행중에 있으나, 최소한 Tarascon 이 보고한 4334, 4336의 조성이 아니라도 Bi-Sr-Ca-Cu-O 계에서 고온 초전도성이 있음이 분명하다. 계산된 격자상수 값은 Tarascon 등이 4334 조성에서 보고한 값($a=3.818\text{\AA}$, $c=30.6\text{\AA}$)⁴ 과 Zhang 등이 $\text{Bi}_6\text{Sr}_5\text{Ca}_3\text{Cu}_6\text{O}_{23-y}$ 조성에서 보고한 값($a=5.4\text{\AA}$, $a=27\text{\AA}$, and $c=30\text{\AA}$)⁶ 에 비해서는 a 축과 b 축 값에서 큰 차이를 보였으나, Sunshine 등이 $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_{8+a}$ 조성에서 보고한 격자상수 값($a=5.414\text{\AA}$, $b=5.418\text{\AA}$ 및 $c=30.89\text{\AA}$)⁷ 과 잘 일치하였다. 그러나 c 축의 값이 조성증가에 따라 31.0\AA 에서 30.3\AA 로 감소하는 것과 단위 세포의 부피가 감소하는 현상은 원인 규명을 하지 못하였다. Tarascon 등이 Bi-Sr-Ca-Cu_xO_y 계를

합성할 때 산소 분위기의 서냉법을 채택하였으나, 본 연구에서는 공기중에서 급냉한 시료 및 서냉한 시료 모두 초전도체임을 확인하였다. Bi-Sr-Ca-Cu-O 계에서는 Y-Ba-Cu-O 계⁸와는 달리 시료합성시 냉각속도에 관계없이 동일한 구조를 가지고, 온도 변화에 따른 저항의 변화가 유사한 것은 시료들이 온도에 따라 산소획득 및 손실을 하지 않기 때문으로 사료된다. 이러한 결과는 Tarascon 등이 수행한 TGA 분석결과에⁴ 잘 일치한다. 이들은 Bi-Sr-Ca-Cu-O_y 계에서 γ 값이 Y-Ba-Cu-O 계의 경우와는 달리 온도 변화에 따라 큰 변화가 없고, 600°C 이상에서 γ 값이 0.1 정도 큰 값을 얻었다. 합성된 모든 시료들은 액체 질소 온도에서 초전도체의 특성중에 하나인 반자성을 보였고 최적 열처리 조건으로 합성된 1112는 83K, 나머지 시료들은 거의 측정 한계온도인 79K에서 저항이 완전히 없어졌다. 최적 열처리 과정을 거치지 못한 시료들은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 반응하지 못한 CuO와 같은 불순물들이 존재하고, 이러한 불순물들이 초전도성을 가지는 입자들 사이에 위치하여 초전도를 방해하기 때문에 tail을 만들 것으로 사료된다. 초전도 방해 현상은 불순물이 주입된 YBaCuO 계에서도 역시 관찰된 바 있고, 현재 시료를 표면조사와 자기적 성질에 관한 연구가 수행되고 있으므로 좀 더 명확한 결과를 보고할 예정이다⁹. $\text{BiSrCaCu}_x\text{O}_y$ 계에서 구리 조성, 1

$\leq x \leq 3$ 인 넓은 영역에서 초전도성 물질이 합성된다는 사실로 Bi-Sr-Ca-Cu-O 계에서도 Y-Ba-Cu-O 계에서 초전도 현상을 나타내는 중요한 인자로 생각되는 Cu-O 평면이 중요한 인자임을 예측할 수 있다. 그러나 미세 구조 분석을 수행한 Tarascon 등⁴과 Sleight 등⁵의 Bi-Sr-Ca-Cu-O 계의 구조가 Cu-O 평면을 포함하지 않아서 Cu-O 평면이 Bi-Sr-Ca-Cu-O 계의 초전도성과 무관하다는 보고와는 상충된다.

결론적으로 Bi-Sr-Ca-Cu_xO_y 계는 $1 \leq x \leq 3$ 의 구간에서 초전도성을 나타내고, 공기중에서 열처리한 후 급냉 혹은 서냉으로 이들을 합성할 수 있다. 시료들의 결정구조는 격자상수값이 $a=5.42\text{\AA}$, $b=5.45\text{\AA}$ 및 $c=30.9\text{\AA}$ 정도인 사방정계(유사정방정계)였으며, 열처리과정 중 부피가 증가된 계들은 다소 변화된 결정구조를 가진 것으로 생각된다. 초전도 전이가 일어나는 온도(Tc offset)는 열처리 조건에 따라 달라질 수 있으며, 미분해된 CuO가 초전도를 방해하는 것으로 보인다.

인 용 문 헌

1. J.G. Bednorz and K.A. Müller, *Z. Phys.*, **B**

64, 189 (1986).

2. M.K. Wu, J.R. Asborn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Geo, Z.J. Hanng, Y.Q. Wang and C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 908 (1987).
3. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutoni and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.*, **27** in press.
4. J.M. Tarascon, Y. Le Page, P. Burboux, B.G. Bagley, L.H. Green, W.R. Mckinnon, G.W. Hull, M. Giroud and D.M. Hwang, Submitted to *Phys. Rev. B.* (preprint).
5. M.A. Subramanian, C.C. Toradi, J.C. Calabrese, J. Gopalakrishnan K. J. Morrisev, T.R. Askew, R.B. Flippen, U. Chowdhry and A.W. Sleight, *Science* (1988); *High-Tc Up Date* **2**, 2(1988).
6. J.P. Zhang et al., *ibid.*, **2**, 2(1988).
7. S.A. Sunshine et al., *ibid* **2**, 2(1988).
8. J.M. Tarascon, L.H. Green, W.R. Mckinnon, G.W. Hull and T.H. Geballe, *Science* **235**, 1373 (1987).
9. D. Kim, K.H. Kim and J.S. Choi, will be published.