

$YBa_2(Cu_{2.9}Ni_{0.1})_{7-\delta}$ 의 초전도 특성

Superconducting Property of $YBa_2(Cu_{2.9}Ni_{0.1})_{7-\delta}$

한병성*, 한태희**, 황종선***

(Byoung-Sung Han, Tai-Heui Han, Jong-Sun Hwang)

요 약

123 초전도체에 마그네틱 모멘트가 큰 Ni 불순물을 도핑하여 제작한 $Y_1Ba(Cu_{2.9}Ni_{0.1})O_{7-\delta}$ 초전도체의 X-ray diffraction pattern, susceptibility, 온도변화등에 따른 전류-전압관계, 임계온도 등에 대하여 연구하였다.

제작된 시료는 매우 뚜렷한 orthorhombic 피크를 가진 123상을 나타내고 있었다. $N = 0.1$ 의 시료에서는 적은 양의 Ni 불순물과 단면적인 무정형상태의 잘 반응된 $YBa(Cu, Ni)_3O_{7-\delta}$ 의 orthorhombic 구조를 나타내고 있다.

전반적인 실험 결과로부터 Ni 는 Y-Ba-Cu-O 초전도 시스템에서 초전도에 중요한 역할을 담당하지 않는다는 결론을 얻었다.

Abstract

The X-ray diffraction pattern, susceptibility, voltage - currurnt relation with variable temperature, critical temperature of $YBa_2(Cu_{2.9}, Ni_{0.9})O_{7-\delta}$ were investigated. The samples show a principal 1, 2, 3 - like phase with well resolved orthorhombic peaks. The X-ray pattern of the $X= 0.1$ sample appears to be well reacted orthorhombic $YBa_2(Cu, Ni)_3O_{7-\delta}$ with minor impurities and an appreciable amorphous fraction. From the above result, we conclude that Ni does not play an important role for the superconductivity in the Y-Ba-Cu-O system.

* 전북대학교 전기공학과

** 전북대학교 대학원 전기공학과

*** 전북대학교 대학원 전기공학과

I. 서 론

액체 질소 이상의 높은 온도에서 저항이 영으로 되는 산화물 고온 초전도체가 발견된 이후, 세라믹 계통의 고온 초전도체에 대한 폭발적인 연구결과, 현재 180k 가 넘는 초전도체가 개발 되었으며 상온에서의 초전도 현상도 불안정 하나마 일어나고 있다는 소식들이 전해 오고 있다.

이 처럼 고온에서 초전도 현상의 가능성을 갖게 된 세라믹계 초전도체는 분말 합성법이나 졸겔법(sol-gel method)에 의해 합성한 후 산소 분위기 속에서 열처리하여 만들어지며 LaBaCuO₃계, BaTiO₃계, Ti-Ba-Ca-Cu-O계 등 다양하게 연구되고 있다.^(2,3)

Yttrium계, Lanthanum계, 또는 Bismuth계 고온 초전도체의 경우 구리와 산소에 의해서 형성되는 Cu-O plane 은 이들 산화물이 초전도체로써 작용하는 주요한 요인이 되고 있다고 알려져 있으며⁽⁴⁾ 이들 계에는 모두 공통적으로 cluster를 형성하고 있는 Cu-O plane 이 함유되어 있다. 밴드구조에 대한 연구결과⁽⁵⁾에서 보면 이들 초전도체들의 금속특성은 Cu_{3d}-O_{2p} 전자에 의해 주로 좌우 되며 이들 두 전자간의 거리를 짧게 하는 가장 간단한 방법은 구리 이온층에 마그네틱 이온을 직접 집어 넣는 것이다. 초전도체에서 Cu 원소를 다른 원소(천이원소)로 치환시켰을 때 나타나는 여러가지 성질 변화에 대한 연구는 고온 초전도체를 이해하는데 큰 도움을 주며 초전도체 특성에 어떠한 영향을 미치는가를 알 수 있게 할 뿐만 아니라 새로운 합성초전도체를 발견하는데 필요한 큰 정보를 제공하리라 본다.

Y₁Ba₂Cu₃O_{7-δ} 나 La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_{4-δ} 에서 3d 천이 금속에 의한 구리의 치환에 대한 많은 연구에서 Tc 가 감소 한다고 발표되고 있으나⁽⁶⁻⁸⁾ Tc 감소에 대한 명백한 이유가 밝혀져 있지 않은 실전이다. 일반적으로 널리 알려진 지난 날의 초전도체⁽⁶⁾에서도 마그네틱 불순물(이것은 cooper pair 을 깨뜨리는 역할을 한다.) 이 Tc에 나쁜 영향을 미

치며, 이와는 다르게 마그네틱 모멘트가 큰 희토류족을 갖고 있는 YBaCuO 계의 경우는 yttrium의 화학적 대체는 Tc 에 아무런 영향을 미치지 않는데 이는 주로 희토류 이온과 초전도 전자 사이에 약한 상호작용 때문이라 알려져 있다.

본 실험에서는 기존의 실험과는 상당히 다르도록 마그네틱 모멘트가 큰 Ni 불순물로 도핑하여 마그네틱 모멘트 상호 작용보다 부분적인 구조 찌그러짐이 더 민감한 YBsCuNiO 계의 단상 초전도체를 합성하여⁽⁹⁾ 임계전류, 전류-전압관계, 시료의 밀도와 저항, magnetic, susceptibility 등을 연구함으로써 Cu 를 Ni로 치환한 경우로 Ni 이 초전도 특성에 미치는 영향을 분석하여 보았다.

II. 실 험

1. 시료제작

YBaCuNiO 계의 시료는 주로 사용되고 있는 고체 상태 반응(solid state reaction) 방법에 의해서 제작하였다. 99.999%의 순도를 갖는 Y₂O₃, BaCo₃, CuO, NiO 분말을 정확한 몰 비로 혼합한 후 좋은 혼합을 위하여 막대 사발을 이용 하여 갈아주었다. 이들 시료를 공기중에서 10h 동안 950°C로 열처리 하고 이 온도로 72시간 동안 유지시킨후 150°C/h의 비로 냉각 시켰었다. 반응된 시료는 검은색의 결정상의 가루였다. 이 반응된 가루를 미세한 가루로 만든후 5,000lb/cm² 의 압력으로 압축하여 pellet 으로 제작하여 48시간 동안 945°C 로 산소 분위기에서 재 열처리 해준 후 2시간 동안에 상온까지 냉각하였다. 시료 제작에 사용한 로는 관통형 이었으며 알루미늄나 도가니를 사용하였다. 마지막으로 제작된 환약 모양의 시료 (= 1.2-1.42cm)를 일부는 저항 및 전류 측정을 위하여 0.23"x0.23"x0.5cm³ 의 직육면체로 절단하였고, 일부는 X-ray 분석과 TGA 분석을 위하여 분말로 만들었다.

2. 특성 조사

본 실험에서는 제작된 시료의 XRD, magnetic

susceptibility, 임계전류, 저항과 온도와의 관계등의 관찰을 통해 특성을 살펴보았다. 시료의 X-ray분석을 위한 방사선원은 CO-K α (aperture slits: 1 $^\circ$;detector slit:0.05)였고 서로 다른 상의 피크들은 MIXDEB 컴퓨터 프로그램에 의해 시뮬레이션을 통하여 정의하여 주었다.

A.C. susceptibility 는 액체 질소 온도 이하에서 0.004 Oe에서 0.39 Oe 범위의 자계를 가하면서 측정하였다. 액체 질소 온도에서 저항값, 저항과 온도와의 관계를 알기 위하여 4 단자 방법을 이용하여 측정하였고 이때 측정단자와 시료와의 좋은 접촉을 위하여 Ag 페인트를 사용하였다.

이미 준비된 시료에서 산소의 스토키오메트리값 측정은 감축 분위기에서 20 $^\circ$ C/min. 으로 시료를 가열하였고 감축된 시료의 무게를 계산함으로써 YBa $_2$ (Cu $_3$ - $_x$ Ni $_x$)O $_{7-\delta}$ 의 δ 값을 구하는 TGA 방식을 사용하였고 이에 대해서는 참고문헌^[4]에 잘 설명되어 있다.

III. 결 과

실온에서 YBaCu $_3$ O $_{7-\delta}$ 와 YBa $_2$ Cu $_2.9$ Ni $_{0.1}$ O $_{7-\delta}$ 의 XRD pattern은 그림 1에 나타내었다. Ni의 양이 치환되지 않는 경우의 결과(Ni=0 그림(a)), 에서 123 초전도체의 특성인 orthorhombic상을 나타내고 있으며 특히 본 peak를 통해서 성장된 123 초전도체가 80K의 임계온도를 갖게 된다는것을 암시적으로 알 수 있었다.^[10] 실제로 본 실험에서 제작된 Ni= 0.1 시료 이 임계온도 측정결과 Tc=81, 9K 였다. Ni= 0.1로 치환된 경우(그림 b)에도 순수한 123의 경우에서처럼 orthorhombic 상을 나타내는 피크들이 큰 변화없이 그대로 나타나고 있으나 단지 피크의 세기가 약간 감소하고 있으며 특히 Ba-Y-O, Cu-O, Ba-Ni-O 와 같은 화합물등에 의한 피크등이 강하게 나타나고 있다.

Orthorhombic 특성을 나타내는 피크들은 약하기는 하나 없어지지는 않고 그대로 남아 있어 시료내에서 orthorhombic phase구조 자체가 변화하지 않는다는 것을 알 수 있었으며 많은 양의 Ni 이 다른 금속의 원소와 새로운 화합물을 형성하고 있음을 알 수 있었다.

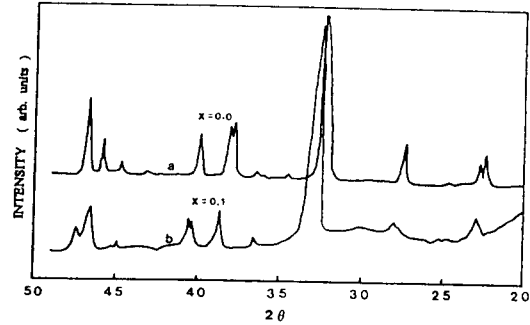


그림 1. YBa $_2$ (Cu $_3$ - $_x$ Ni $_x$)O $_{7-\delta}$ 의 X-ray회절 패턴.
a: YBa $_2$ Cu $_3$ O $_{7-\delta}$ b: YBa $_2$ Cu $_2.9$ Ni $_{0.1}$ O $_{7-\delta}$
Fig. 1. X-ray diffraction patterns of YBa $_2$ (Cu $_3$ - $_x$ Ni $_x$)O $_{7-\delta}$

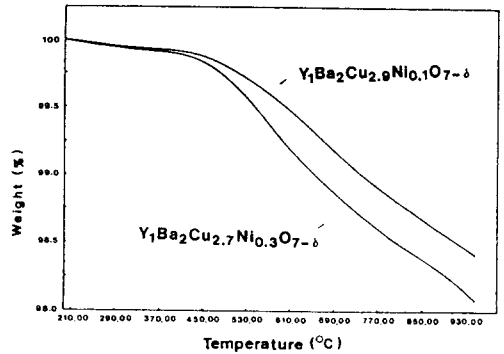


그림 2. YBa $_2$ (Cu $_2.9$ Ni $_{0.1}$)O $_{7-\delta}$ 시스템에서 열처리 온도에 따른 산소량 변화
Fig. 2. Oxygen loses are shown as a function of heating temperature for the YBa $_2$ (Au $_2.9$ Ni $_{0.1}$)O $_{7-\delta}$

고체 상태 반응에 의하여 제작된 YBa $_2$ (Cu $_3$ - $_x$ Ni $_x$)O $_{7-\delta}$ 시료내의 산소의 스토키오 메트리 값을 아르곤이 함유된 수소 가스 분위기에서 측정한 TGA 결과(그림 2)로부터 δ 값이 0.6에서 1사이 존재함을 알 수 있었다.

임계 전류 밀도를 측정하기 위하여 환약모양의 시료에서 0.23"x0.23"x1.3cm 3 크기의 직육면체로 시료를 절단한 후 Ag 페인트를 사용하여 측정단자와 접촉 하였다. 전류-전압관계 특성 측정은 컴퓨터 프로그램에 의하여 제어 되었고 이때 전류를 0에서 3 [A] 까지 변화 시키면서 전압의 변화를 측정하였다. 전압측정 감도는 1,000 이었다. 이들

YBa₂(Cu_{2.9}Ni_{0.1})O_{7-δ} 의 초전도 특성

V-I 특성관계(그림 3) 측정을 위하여 온도를 77K 로 유지하여 주었다. 그림 3의 곡선은 $V = A(I - I_c)^{\alpha}$ 의 관계식으로 표현 되어 지며 I_c 의 값은 0.512(A)로 주어졌다. 측정에 사용한 시료의 단면적은 $S = 0.23 \times 0.23 = 0.529 \text{cm}^2$ 으로 전류 밀도 $J_c = I_c/S$ 의 식으로 부터 $J_c =$

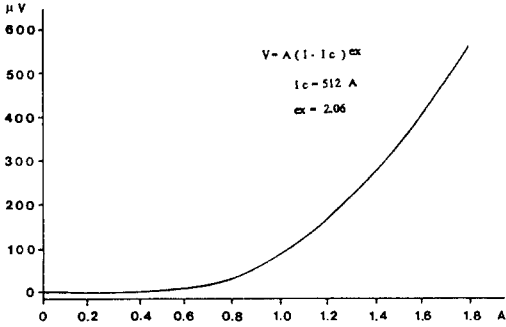


그림 3. YBa₂Cu_{2.9}Ni_{0.1}O_{7-δ}의 전압-전류 관계 곡선
Fig. 3. V-I curve of YBa₂Cu_{2.9}Ni_{0.1}O_{7-δ}

9.68a/cm²로 계산 되어진다. Ni의 함량이 0.1인 시료의 A.C. susceptibility를 질소온도 이하에서 온도와의 함수로 측정하였으며 이때 인가한 자계는 0.004 Oe에서 0.39 Oe 범위에서 서로 다르게 인가 하였다. 그림 4에서 보여주듯 0.004 Oe의 자계로 인가한 경우 천이온도는 81.9K 였고 0.4 Oe의 경우는 79.6K로 A.C. susceptibility의 imaginary파트의 천이온도는 인가 자계가 커짐에 따라 감소하는 방향으로 이동하였다. 한편 자계의 세기가 증가함에 따라 피크의 폭이 넓어지고 있어 시료가 자계에 크게 영향을 받는다는 것을 알수 있었다. 이 결과 H와

T_c와의 관계(그림 5)를 고려하여 볼때 Ni은 주로 2가와 같이 작용하며^[11] Ni 치환으로 인하여 paramagnetic 신호가 증가되고 시료를 임계온도 이하로 냉각할수록 curic-type 방식처럼 susceptibility가 증가하고 있음을 알 수 있었다. Ni량의 대체로 Veiss상수와 같이 3d 천이 금속의 단위 mole당 moment가 증가하였다. 한편 susceptibility에 구리이온의 기여가 Ni이온의 대체를 위한 valence의 기여를 저지한다고 볼 수 있다.

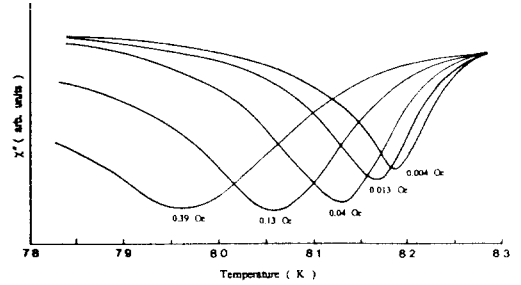


그림 4. 인가 자계에 따른 A.C. susceptibility (X'')의 변화
Fig. 4. A.C. susceptibility (X'') change with magnetic field intensity.

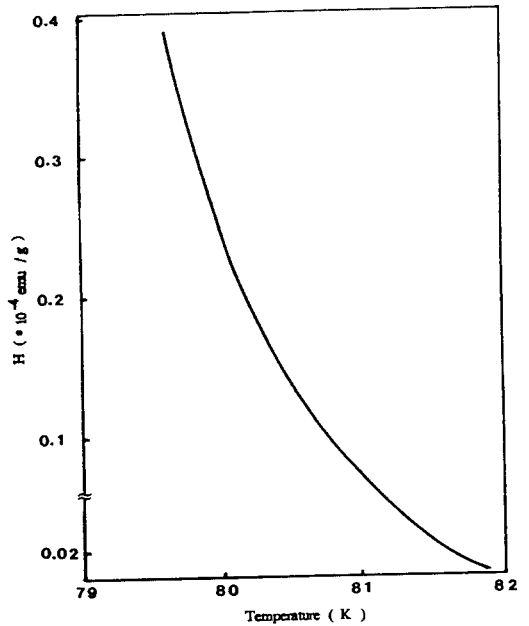


그림 5. 온도에 따른 자계 변화
Fig. 5. Temperature dependence of magnetic field.

IV. 결 론

YBa₂Cu₃O₇ 초전도체에서 3d 천이 금속에 의한 Cu의 치환효과에 대한 XRD 연구에서 Fe, Co, Ga의 경우는 아주 적은 수%의 치환에 의해서도 (Fe의 경우 2%^[12,13]) orthorhombic 상에서 tetragonal 상으로 구조 변화가 발생하나^[14] Ni의 경우는 orthorhombic 상

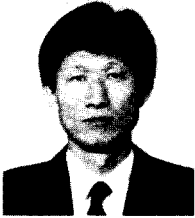
결정 변화가 일어나지 않고 있다. 이러한 차이로부터서 3d 금속은 먼저 Fe, Co, Ga 의 경우 처럼 1-D chain 에서 Cu_1 쪽에 존재하는 그룹과 $^{15}Ni, Zn$ 처럼 2-D chain 에서의 Cu_2 쪽에 존재하는 2개의 그룹으로 분류할 수 있다. 특히 perovskites 고온 초전도체에서 $Cu_{3d} - O_{2p}$ 전자가 초전도특성에 가장 큰 영향을 미친다는 것⁽¹¹⁶⁾을 확인할 수 있었다. Cu 와 같은 nonmagnetic ion 이 임계 온도 상승에 큰 영향을 끼친다는 것과는 다르게 3d magnetic ion 인 Ni 로의 Cu 치환은 임계 온도가 낮아지는 경향을 갖고 있다. Ni doping에 따른 Tc 감소는 마그네틱 모멘트가 큰 Ni 불순물에 의하여 pair-breaking 효과가 발생하기 때문으로 생각된다. 일반적으로 도핑된 불순물은 MCu_1/MCu_2 의 분배비를 가지고 Cu_1 과 Cu_2 측에 분배되는데, 이 분배비는 도핑된 불순물의 종류, 도핑된 양, 열처리때의 온도, 산소의 압력, 혹은 산소가 사라지는 정도에 크게 영향을 받는다.⁽¹¹⁷⁾ Ni 의 경우 Orthorhombic \rightarrow tetragonal 변화가 없는 것은 이 분배비가 매우 적다는 것을 말해 주고 있다. 이러한 제반의 현상을 고려하여 볼 때 Cu의 3d 전이금속 치환은 $Cu_{3d} - O_{2p}$ 전자의 전도 경로에서 Cu-O plane 에 아마도 electron trap 과 같은 역할을 수행하는 defect 를 넣어 주는 것과 같다고 해석될 수 있다. Cu-O plane의 disorder 증가는 초전도체를 반도체나 이와 유사한 상태로 변화 시켜주는 것이 아닐까 생각되며 이러한 현상은 susceptibility 의 증가에서도 추측되어 진다.

참 고 문 헌

1. T. Hatano, A. Matsushita, K. Nakamura, Y. Sakka, T. Matsumoto and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. phys., 26 (1987) L721.
2. R. Combescot, La Recherche. Vol. 18, No. 190 (1987) 954.
3. R. Beyers, G. Lim, E. M. Engler, R. J. Savory, T. M. Shaw, T. R. Dinger, W. J. Gallagher and R. L. Sandstrom, submitted to Appl. phys., Lett.
4. J. M. Tarascon, W. R. Makinon, L. H. Gree-

- ne, G. W. Hull and E. M. Vogel, phys. Rev B 36 (1987) 226.
5. L. F. Mattheis and D. R. Hamman, Solid State Commn, 63 (1987) 395.
6. H. Sdrian and S. Nieleen, physica, 148 B (1987) 529.
7. J. L. Tholence, physica, 148 B (1987) 353
8. Y. Maeuo, M. Kato, Y. Aoki, T. Nojima and T. Fujita, physica, 148 B (1987) 357.
9. B. S. Han, J. of KITE (submitted).
10. S. T. Yu, N. H. Lim, B. S. Han, Proc. of KITE, Vol. 12, No. 2 (1989) 730.
11. J. M. Tarascon, L. H. Greene, P. Barbour, W. R. Mckinnon, G. W. Hull, T. P. Orlando, K. A. Delin, S. Foner and E. J. McNiff, phys., Rev. B 36 (1987) 8393.
12. G. Xiano, F. H. Streitz, A. Gavrin, Y. W. Du and C. L. Chien, phys. Rev. B 35 (1987) 512.
13. Y. Maeno, T. Tomita, M. Kyogoku, S. Awaji, Y. Aoki, K. Hoshino, A. Minami and T. Fujita, Nature, 328 (1987) 512.
14. Y. Maeno, M. Kato, Y. Aoki and T. Fujita, Jpn. J. Appl. phys., Vol. 26 (1987) L1982.
15. Z. Hiroi, M. Kakano, Y. Takeda, R. Kanno and Y. Bando, Jpn. J. Appl. phys., Vol. 27, No. 4 (1988) L580.
16. L. F. Mattheis and D. R. Hamann, Solid State Commn, (to be published)
17. E. Takayayama - Muromachi, Y. Uchida and K. Kato, Jpn. J. Appl. phys., Vol. 26 No. 12 (1987) L2087.

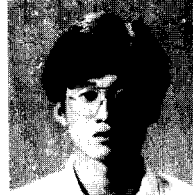
(1992년 2월 20일 접수)



한병성

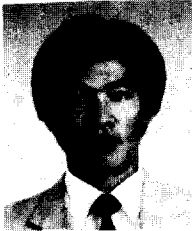
1951년 12월 22일생. 1975년 전북대 공대 전기공학과 졸업. 1981년 전북대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1988년 프랑스 루이 파스퇴르대학 박사학위 취득. 1988년 프랑스 CNRS (프랑스 국립과학연구소) 연구원. 1991년

미국 IBM T. J. Watson 연구소 연구원. 1989년 현재 전북대 공대 전기공학과 부교수.



한태희

1964년 7월 20일생. 1991년 전북대 공대 금속공학과 졸업. 1992년 현재 전북대 대학원 전기공학과 석사과정.



황중선

1953년 12월 13일생. 1977년 한양대 전기공학과 졸업. 1979년 한양대 산업대학원 산업공학과 졸업(석사). 1991년 한국원자력연구소 선임기술원. 1992년 현재 전북대 대학원 전기공학과 박사과정.