

Bi계 산화물 초전도체 2212상에서의 구조변조

신재수[†] · 권태송 · 윤상원 · 이창희* · 노기용**
대전대학교 전자물리학과
*혜전대학
**한국표준과학연구원
(2001년 2월 12일 접수, 2001년 3월 23일 승인)

Structural Modulation in the 2212 Phase of Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductors

Jae-Soo Shin[†], Tae-Song Kwon, Sang-Won Yun, Chang-Hee Lee* and Gi-Yong No**

Department of Electronic Physics, Daejeon University, Daejeon 300-716, Korea

*Hyejeon College, Hongsung 350-800, Korea

**Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 300-600, Korea

(Received February 12, 2001, Accepted March 23, 2001)

초 록

고상반응법(solid-state reaction)으로 산화물 초전도체 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($-0.2 \leq x \leq 0.2$)을 제조하여 조성변화에 따른 산소량과 Bi 이온의 하전가(valence)가 구조변조의 주기에 미치는 영향을 조사하였다. 2212상의 단일상 고용한계는 $-0.1 \leq x \leq 0.1$ 영역이었다. 이 영역에서 x의 증가에 따라 격자상수 c는 감소를 보이며, 온셋 임계온도 T_C^{on} 과 산소량은 증가하는 경향을 보였다. 또한, Bi 이온의 하전가와 구조변조의 주기는 단일상 고용한계 영역 내에서 x의 증가에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다. 구조변조의 주기는 산소량이 증가함에 따라 감소하고 Bi 이온의 하전가가 증가에 따라 증가함을 보였다. 즉, 산소의 절대량과 Bi 이온의 하전가에 따라 구조변조의 주기가 변화하는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT

$\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($-0.2 \leq x \leq 0.2$) oxide superconductors were synthesized using the solid-state reaction method and the effect of the oxygen content and Bi valence on the period of the structure modulation were investigated. The Bi-2212 single phase samples were obtained in the range of $-0.1 \leq x \leq 0.1$. Within such a solubility limit, the lattice constant c decreased, while the onset critical temperature T_C^{on} and the oxygen content increased with increasing x. The Bi valence and the modulation period showed the trend of decreasing with the increase of x. The modulation period decreased with the increase of the oxygen content and increased with the increase of the Bi valence. The oxygen content and Bi valence are the important factors which determine the modulation period of the single phase Bi-2212 superconductors.

Key words : Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductors, 2212 phase, Oxygen content, Bi valence, Structural modulation

1. 서 론

Bi-Sr-Ca-Cu-O계 산화물 초전도체는 1988년 1월에 Maeda 등¹⁾에 의해 발견된 후로 결정구조에 관한 많은 연구가 수행된 결과 (1) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (10 K 상 또는 2201상), (2) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (80 K 상 또는 2212상), (3) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (110 K 상 또는 2223상)등 임계온도 T_C 와 구성원자의 비율에 따라 3가지의 초전도 상(phase)으로 나누어진다.^{2,4)} 특히, 이들 Bi계 산화물 초전도체의 3가지 상중에서 단일상(single phase)시료를 제조하기 가장 용이한 2212상이 가장 많이 연구되고 있다.^{5,6)} 이 Bi계 2212상은 이방성이 강하며,

한 개의 결정축 방향으로 결정구조상의 변조(구조변조)가 존재한다고 알려져 있다. 이런 구조변조(structural modulation)의 존재는 고분해능의 투과전자현미경(TEM)에 의해 관찰되었고 전자선회절의 satellite spot로 나타내어지고 있다.⁷⁻¹⁰⁾ 이러한 Bi계 초전도체에서 일어나는 구조변조의 원인을 설명하기 위하여 여분의 산소모델(extra-oxygen model),^{11,12)} 격자 어긋남 모델(lattice mismatch model)¹³⁻¹⁶⁾ 등 많은 모델들이 제시되어왔다. 이 중에서 가장 폭 넓게 적용되어지고 있는 모델은 격자 어긋남 모델이다. 이 모델에 의하면, Bi계 산화물 초전도체에 있어서 구조변조는 Bi-O 층과 Cu-O 층간의 격자 어긋남 때문에 발생한다는 것이다.¹³⁻¹⁶⁾ 이러한 구조변조의 발생원인과 이로 인하여 생기는 물리적 특성의 변화 등에 관하여 알아보는 것은 상당히 중요하다.

[†]Corresponding author : jsshin@dragon.taejon.ac.kr

본 논문에서는 고상반응법으로 Bi계 2212상의 단일상 제조가 용이하다고 알려진 Sr이 약간 결손된 조성비인 Bi : Sr : Ca : Cu = 2 : 1.8 : 1 : 2을 기준으로, $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($-0.2 \leq x \leq 0.2$)의 시편을 제조하여 조성비 변화에 따른 초전도 특성을 알아보고, 산소량과 Bi 이온의 하전가가 구조변조의 주기에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

시편제조는 고상반응법으로 행하였으며, 2212상의 단일상인 시편을 얻는 것이 매우 중요하다. 이를 위해 본 실험에서는 단일상 제조가 용이하다고 알려진 조건인 이상적인 조성비인 2212로부터 Sr이 약간 결손된 조성비 Bi : Sr : Ca : Cu = 2 : 1.8 : 1 : 2를 이용하였다. 출발시약은 고순도 99.99%인 Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO 등의 분말을 기본구조식 $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($-0.2 \leq x \leq 0.2$)의 조성이 되도록 칭량하고 이를 잘 혼합한 후 전기로에 넣어 공기 중 825°C 에서 12시간 동안 1차 하소하였다. 1차 소결된 시료를 다시 잘 혼합하여 이를 성형기에 넣어 시편으로 제작하여 공기 중 $850 \sim 860^\circ\text{C}$ 에서 20시간 동안 2차 하소한 후 상온까지 천천히 냉각시켰다. 이 시편을 다시 성형기에 넣어 2차 가압 (intermediate press)한 후 최종적으로 열처리를 한다. 여기서 2차 가압이란 2차 소결한 시편을 그대로 다시 한번 성형기에 넣고 8톤의 압력으로 10분 동안 가해 시편을 만드는 것을 말한다.¹⁷⁾ 제조한 시편의 결정구조 동정은 X선 회절무늬를 조사하였다. 측정조건은 tube voltage 30 kV, current 16 mA이었으며, 사용한 target은 Cu이며 산란각(2θ)은 3° 에서 63° 까지 측정하였다. X선 회절상의 밀리지수를 토대로 Cohen의 방법을 이용하여 컴퓨터로 격자상수를 계산하였다. 초전도 특성은 통상의 직류 4단자법을 이용한 전기저항의 온도의존성(R-T)을 측정하여 알아보았다. 전극은 In을 이용하여 Au wire를 연결시켜 사용하였으며, 측정온도는 상온에서 20 K까지 측정하였다. 산소량은 요오드 적정 (iodometric titration)법을 이용하여 측정하였다.¹⁸⁾ 이 방법은 비교적 간단한 기본 실험기구로 매우 정확한 값을 얻을 수 있기 때문에 산화물 초전도체의 산소량을 측정하는데 많이 이용되고 있다. Bi 이온의 하전가는 bichromatimcty법을 이용하여 계산하였다. 또한, 구조변조의 주기는 Onoda등¹⁹⁾과 Kambe 등¹⁶⁾이 사용한 계산법을 이용하였으며, 이 계산법은 다음과 같다. 각각의 X선 회절 점 (spot)들에 대응되는 역격자 벡터 h 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$h = ha^* + kb^* + lc^* + mk$$

여기서 a^* , b^* , c^* 는 역격자 공간에서의 단위 벡터이다. 또한, k 는 구조변조의 파수벡터를 나타내며, $k = (1/s)b^*$ 이다. 따라서, 역격자 공간의 원점으로부터의 거리 d^* 는 다음

과 같이 나타내어진다.

$$d^* = 1/d = [h^2(1/a)^2 + (k + m/s)^2(1/b)^2 + l^2(1/c)^2]^{1/2}$$

여기서, d 는 평면간의 거리이며 Bragg식에 의하여 회절각 (diffraction angle)과 관련되어 있다. 측정한 (0211)피크의 d 값과 윗식을 사용하면 변조주기 s 를 구할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 2차 가압 방법으로 작성한 시편 $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($-0.2 \leq x \leq 0.2$)의 X선 회절무늬를 나타내고 있다. 그림에서 보듯이, $-0.1 \leq x \leq 0.1$ 영역에서의 모든 회절 무늬들은 불순물 피크가 전혀 없는 전형적인 2212상의 단일상임을 보이고 있다. 이 영역 외에서는 미세한 불순물(2201상) 피크가 나타나고 있어, 2212상의 단일상 고용한계는 $-0.1 \leq x \leq 0.1$ 영역임을 알 수 있다.

Fig. 2는 Fig. 1의 치환량 x 의 변화에 따른 X선 회절상으로부터 계산된 격자상수 a , c 의 변화를 나타내고 있다. 그림에서 보듯이, 단일상의 고용한계인 $-0.1 \leq x \leq 0.1$ 영역에서 치환량 x 의 증가에 따라 격자상수 a 는 거의 일정한 반면,

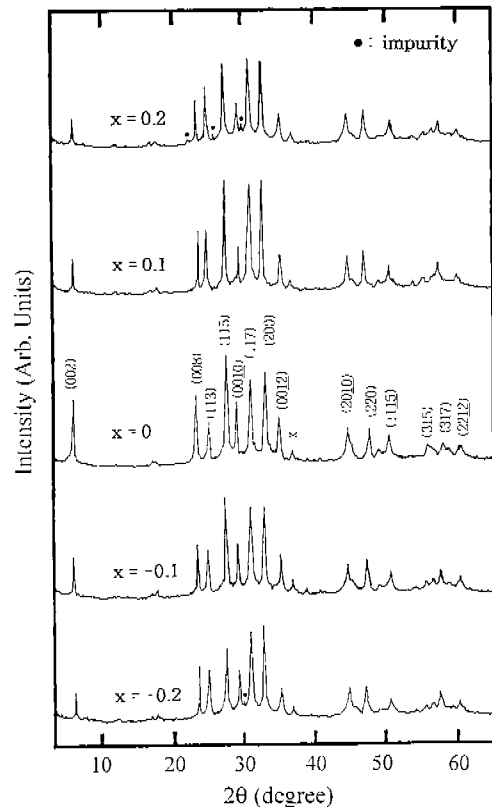


Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. * indicates the peak caused by the structural modulation of the 2212 phase.

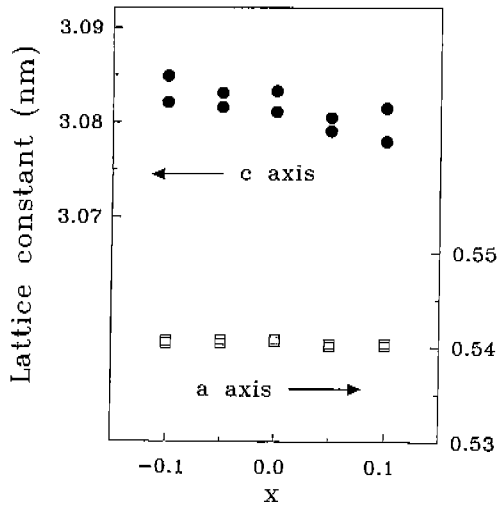


Fig. 2. Dependence of the lattice constants upon composition in the $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

격자상수 c 는 거의 직선적으로 감소하고 있다. 이런 현상은 이온반경에 의한 영향보다는 산소량의 변화에 따른 영향이라는 점에 더 중점을 두어야 한다고 생각된다. 일반적으로 Bi계 산화물 초전도체는 Bi에 과충(여분)의 산소가 있다고 알려져 있다.¹⁷⁾ 따라서, Bi를 증가시키면 산소량이 증가하게 되며, 이러한 영향으로 Bi-O층과 Bi-O층 사이의 거리가 줄어들게 되므로 c -축의 길이가 줄어든다고 보고되어 있다.²⁰⁾

Fig. 3은 2차 가압 방법으로 제조한 $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 의 시편에 있어서 치환량 x 의 변화에 따른 온셋 임계온도 T_C^{on} 와 산소량의 변화를 나타내고 있다. 치환량 x 가 증가함에 따라 온셋 임계온도 T_C^{on} 은 약간 증가를 보이며, 산소량은 거의 직선적으로 증가하는 경향을 보이고 있다.

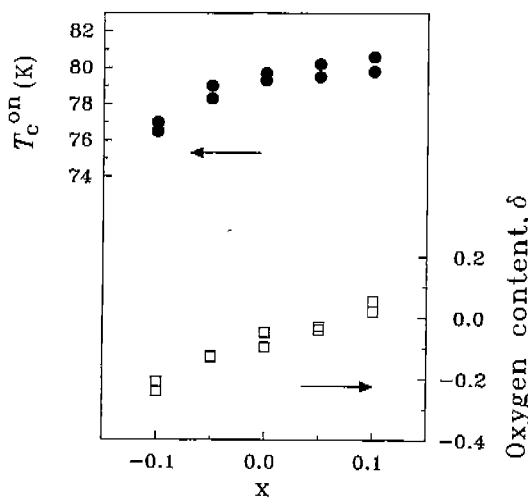


Fig. 3. Dependence of the onset critical temperature T_C^{on} and oxygen content upon composition in the $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

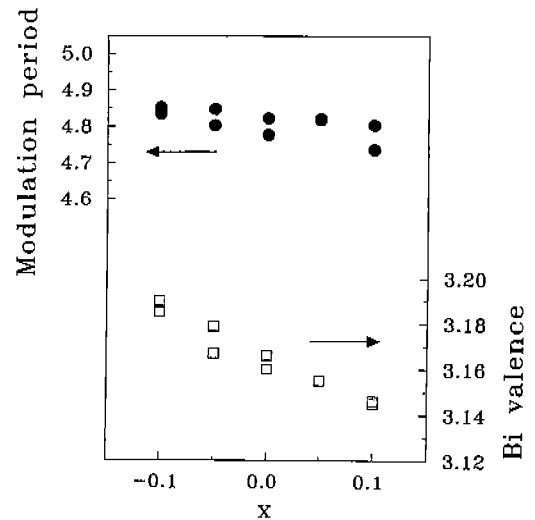


Fig. 4. Dependence of the modulation period and Bi valence upon composition in the $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

Fig. 4는 2차 가압 방법으로 제조한 $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 의 시편에 있어서 치환량 x 의 변화에 따른 구조변조의 주기와 Bi 이온의 하전가 변화를 나타내고 있다. 그림에서 보듯이, 치환량 x 가 증가함에 따라 구조변조의 주기와 Bi 이온의 하전가는 감소하는 경향을 보이고 있다.

이상의 실험결과로부터 산소량과 구조변조의 주기와 Bi 이온의 하전가와 구조변조의 주기와 상관관계를 Fig. 5에 나타내었고, Bi 이온의 하전가와 구조변조의 주기와 상관관계를 Fig. 6에 나타내었다. 구조변조의 주기는 산소량이 증가함에 따라 감소하며(Fig. 5) 또한 Bi 이온의 하전가가 증가함에 따라 증가하는 경향(Fig. 6)을 보이고 있다. Bi계 초전도체에 있어서 구조변조는 Bi-O층과 Cu-O층간의 격자 어긋남 때문에 발생한다고 알려져

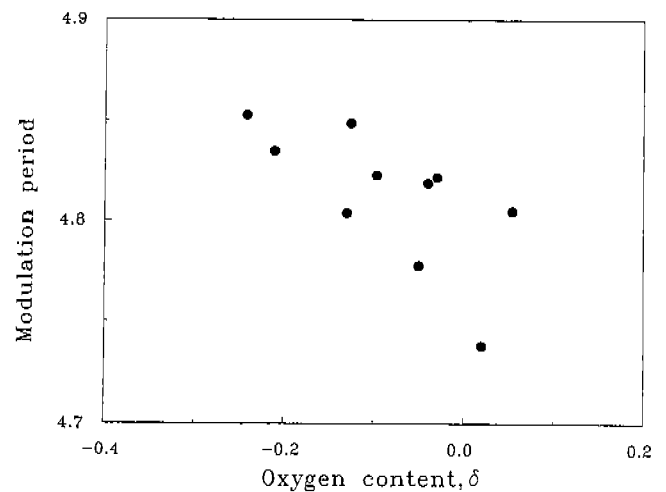


Fig. 5. Dependence of the modulation period on the oxygen content in the $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

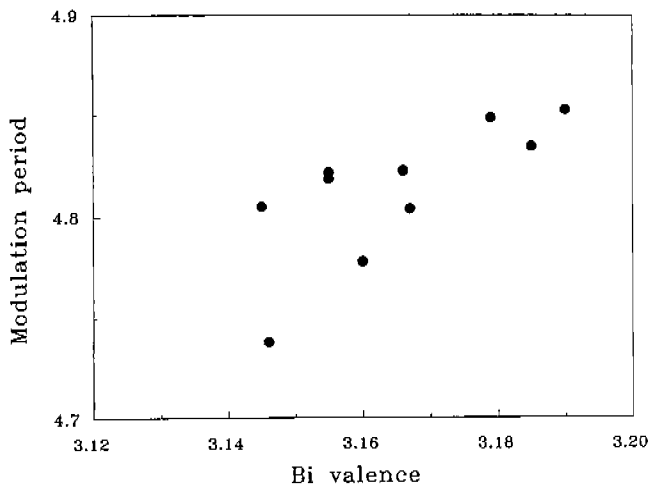


Fig. 6. Dependence of the modulation period on the Bi valence in the $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

있다.¹³⁻¹⁶⁾ 따라서 본 연구에서는 이러한 모델을 이용하여 위의 두 가지 현상을 다음과 같이 생각할 수 있다. 먼저, 산소량이 증가하면 Bi-O층 내의 산소량이 증가하기 때문에 Bi-O층의 길이가 늘어나게 된다. 따라서 Fig. 5에서와 같이 산소량이 증가함에 따라 구조변조의 주기는 짧아진다고 생각되어진다. 또한, Bi 이온들의 하전가가 증가하면 Bi 이온의 반경이 작아지므로 Bi와 O 간의 결합길이가 감소하게 된다. 따라서 Fig. 6에서와 같이 Bi 이온들의 하전가가 증가하면 구조변조의 주기는 증가하게 된다고 생각된다. 결과적으로 산소량과 Bi 이온의 하전가에 따라 구조변조의 주기가 변화하는 것은 산소량과 Bi 이온의 하전가에 따라 Bi-O층의 길이가 변화하고 이로 인하여 Bi-O층과 Cu-O층간의 격자 어긋남의 정도가 변화하기 때문이라 생각된다.

4. 결 론

산화물 초전도체 $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($-0.2 \leq x \leq 0.2$)의 시편을 제조하여 조성변화에 따른 산소량과 Bi 이온의 하전가가 구조변조의 주기에 미치는 영향을 조사하였다.

1. 2212상의 단일상 고용한계는 $-0.1 \leq x \leq 0.1$ 영역이며, 치환량 x 의 증가에 따라 격자상수 c 는 감소하고 온셋 임계 온도 T_c^{on} 과 산소량은 증가하였다.
2. 단일상 고용한계 영역 내에서 치환량 x 의 증가에 따라 Bi 이온의 하전가와 구조변조의 주기는 감소하였다.
3. 구조변조의 주기는 산소량이 증가함에 따라 감소하는데 이는 Bi-O층 내의 산소량 증가 때문에 Bi-O층의 길이가 늘어나기 때문이라 생각된다.
4. 또한, 구조변조의 주기는 Bi 이온의 하전가가 증가함에 따라 증가하는데 이는 Bi 이온의 하전가가 증가하면 Bi 이온의 원자 반경이 작아지므로 Bi와 O 간의 결합길이가 감

소하기 때문이라 생각된다.

REFERENCES

1. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, "A New High- T_c Oxide Superconductor without a Rare Earth Element," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L209-L210 (1988).
2. H. Sawa, H. Fujiki, K. Tomomoto and J. Akimitsu, "Crystal Substructure of Bi-Sr-Ca-Cu-O System," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L830-L831 (1988).
3. K. Imai, I. Nakai, T. Kawashima, S. Sueno and A. Ono, "Single Crystal X-ray Structure Analysis of $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_x$ and $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_x$ Superconductors," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1661-L1664 (1988).
4. J. M. Tarascon, P. Barboux, G. W. Hull, R. Ramesh, L. H. Greene, M. Giroud, M. S. Hedge and W. R. McKinnon, "Bismuth Cuprate High- T_c Superconductors Using Cationic Substitution," *Phys. Rev.*, **B 39**, 4316-4326 (1989).
5. 이민수, 송승용, 이종용, 송기영, 최봉수, " $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 산화물 고온초전도체의 Ca 위치에 Na치환 효과," *요업학회지*, **35**(10), 1007-1013 (1998).
6. Y-I. Kim, S-J. Hwang, H-I. Yoo and J-H. Choy, "Chimie Douce Reaction to Layered High- T_c Superconducting/Super-ionic Conducting Heterostructures," *Kor. J. of Ceramics*, **4**(2), 95-98 (1998).
7. A. Yamamoto, M. Onoda, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, T. Ishigaki and H. Asano, "Rietveld Analysis of Modulated Structure in the Superconducting Oxide $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$," *Phys. Rev.*, **B 42**, 4228-4239 (1990).
8. H. Budin, O. Eibl, P. Pongratz and P. Skalicky, "Disorder in the BiO Sublattice of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+z}$ Phase," *Physica C* **207**, 208-224 (1993).
9. H-L. Su, F. Vasiliu, P. Majewski and F. Aldinger, "The Influences of the Sr/Ca and Bi/Pb Ratio upon the Structural Modulation of Bi-2212 Phase," *Physica C* **256**, 345-352 (1996).
10. N. Fukushima, H. Niu, S. Nakamura, S. Takeno, M. Hayashi and K. Ando, "Structural Modulation and Superconducting Properties in $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ and $\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{8-\delta}$," *Physica C* **159**, 777-783 (1989).
11. H. W. Zandbergen, W. A. Groen, F. C. Mijlhoff, G. Tendeloo and S. Amelinckx, "Models for the Modulation in $\text{A}_2\text{B}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{1-n}\text{O}_{6+2n}$, A, B=Bi, Sr or Tl, Ba and $n=0, 1, 2$," *Physica C* **156**, 325-354 (1988).
12. O. Eibl, "Crystal Structure of $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4-2n-\delta}$ High- T_c Superconductors," *Physica C* **168**, 215-238 (1990).
13. J. T. Markert, Y. Dalichhaouch and M. B. Maple, "Rare Earth and other Substitution in High Temperature Oxide Superconductors," pp.265-337 in Physical properties of high temperature superconductors I, Ed. by D. M. Ginsberg, World scientific, Singapore, 1989.
14. J. Gopalakrishnan, "Chemistry of Superconducting Bismuth, Thallium and Lead Cuprates", pp.156-185 in Chemistry of high temperature superconductors, Ed. by C. N. R. Rao, World scientific, Singapore, 1991.
15. M. Zhiqiang, Z. Jian, T. Mingliang, X. Gaojie, X. Cunyi, W. Yu, Z. Jingsheng and Z. Yuheng, "Modulation Structure in

- $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y$ (M=Fe, Co, Ni and Zn)," *Phys. Rev.*, **B 53**, 12410-12415 (1996).
16. S. Kambe, K. Okuyama, S. Ohshima and T. Shimada, "Origin of Modulated Structure for High- T_C Bi2212 Superconductor," *Physica C* **250**, 50-54 (1995).
 17. 신재수, 이민수, 최봉수, 송승용, 송기영, "Bi계 산화물 초전도체 2212상에 있어서 Bi 자리에 Ge 치환에 따른 초전도 특성," *한국세라믹학회지*, **37**(8), 787-791 (2000).
 18. 前野悦輝, 寺岡秀樹, 松態訓子, "실험노트, 간단하게 할 수 있는 동산화물 초전도체의 산소함유량 측정," *고체물리(일본 아크네기술센터)*, **26**(1), 235 (1991).
 19. M. Onoda, A. Yamamoto, E. Takayama-Muromachi and S. Takekawa, "Assignment of the Powder X-ray Diffraction Pattern of Superconductor $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_{3-x}\text{Cu}_2\text{O}_y$," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L833-L836 (1988).
 20. S. Nomura, H. Yoshida and K. Ando, "Cross-substitution of Bi and Sr in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$," *Physica C* **196**, 323-328 (1992).