

Phase Stability of bulk $(R_{0.8}Ca_{0.2})Ba_2Cu_3O_z$ ($R = Lu$ and Y) Compounds

S. M. Bae and H. K. Lee*

Kangwon National University, Chuncheon, Korea)

(Received 4 August 2009; revised or reviewed 4 September 2009; accepted 10 September 2009)

$(R_{0.8}Ca_{0.2})Ba_2Cu_3O_{7-z}$ ($R = Lu$ 및 Y)의 상 안정도 특성

배수민, 이호근*

Abstract

Polycrystalline samples of $(R_{0.8}Ca_{0.2})Ba_2Cu_3O_{7-z}$ ($R = Lu$ and Y) were synthesized by a solid-state reaction route, and the phase stabilities were examined by heating at temperatures between 800 °C and 900 °C in various atmospheres. A comparative analyses of the x-ray diffraction data of the $(Lu_{0.8}Ca_{0.2})Ba_2Cu_3O_{7-z}$ and $(Y_{0.8}Ca_{0.2})Ba_2Cu_3O_{7-z}$ compounds showed that the 123 phase of both compounds is stable under heating in air and O_2 of 1 atm. However, contrary to the $(Y_{0.8}Ca_{0.2})Ba_2Cu_3O_{7-z}$ compound, the $(Lu_{0.8}Ca_{0.2})Ba_2Cu_3O_z$ compound was found to become unstable when heated in the low oxygen partial pressure below about 8 % O_2 in N_2 . Considering the instability of parent $LuBa_2Cu_3O_z$ compound, this result suggests that the phase stability of Lu-based 123 compounds is sensitive to both the composition and the oxygen partial pressure.

Keywords : phase stability, $(Lu_{0.8}Ca_{0.2})Ba_2Cu_3O_z$, $(Y_{0.8}Ca_{0.2})Ba_2Cu_3O_z$, oxygen partial pressure

I. 서론

1987년 Y-Ba-Cu-O계에서 약 90 K 고온초전도 현상이 관측되었으며, 단일상이 $YBa_2Cu_3O_z$ (Y-123)의 조성을 갖는다는 사실이 밝혀졌다. 이를 계기로 Y 대신 여러 원소의 치환연구가 수행되었으며, 그 결과 Y대신 Ce, Pr, Tb 및 Lu을 치환한 경우를 제외한 모든 다른 희토류 원소 치환으로도 단일상(single-phase)이 형성되며

임계온도의 큰 변화 없이 (< 5 K) 모두 약 90 K의 초전도 특성이 관측됨이 보고되어 있다 [1, 2]. 희토류 원소 중 Ce, Tb의 경우 123상이 형성되지 않으며, Pr의 경우는 단일상이 형성되나 벌크 시편의 경우 초전도 특성이 관측되지 않는 특이성을 보이는 것으로 알려져 있다. 특히 $R = Lu$ 의 경우 세라믹 벌크(bulk)형태의 단일상 형성이 매우 어려운 것으로 알려져 있다 [3, 4]. 이로 인해 123계 초전도체 중 유일하게 중성자 회절분석을 이용한 국소구조분석 결과가 알려져 있지 않다 [5]. 그러나 박막 및 단결정 형태로는 단일상이 형성될 수 있음이 보고되어 있

*Corresponding author. Fax : +82 33 257 9689

e-mail : hklee221@kangwon.ac.kr

다 [6-9]. 통상의 방법으로 단일상의 Lu-123 계 벌크 시편을 만들기 위한 많은 시도는 성공하지 못했으며, 이로 인해 순수한 Lu-123 계 벌크의 특성에 대한 연구는 거의 전무하다. 그러나 Lu 대신 이온반지름이 큰 희토류 원소를 일부 치환하면 123 상이 안정화됨 [10, 11]이 알려져 있으며, $\text{Lu}_{1-x}\text{R}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Tb}$)계에서 단일상이 형성됨이 밝혀졌다. 이러한 연구를 바탕으로 (Lu,R)의 평균 이온 반지름이 특정 크기, 특히 Yb^{3+} 의 이온반지름 [12]보다 클 때만이 단일상이 형성되는 것으로 평가되고 있다 [10]. 한편 최근 우리는 Lu-123 계의 Lu 대신 Ca를 일부 치환하면 단일상 형성이 가능하며 [13], 홀 과잉상태의 시편이 합성됨을 보고한 바 있다.

Lu-123계가 여타 R-123계의 합성조건에서 단일상으로 잘 합성되지 않는다는 사실은 Lu-123 계의 안정도 특성이 이들 합성조건에 크게 영향을 받는다는 것을 의미하며, 원소 치환으로 안정화된 Lu 계 123 초전도체가 여타 123 계와 유사한 열적 상 안정도 특성이 있는가는 현재 잘 알려져 있지 않다. 그리하여 본 연구에서는 $(\text{Lu}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 계 단일상 시편을 합성하고 열처리 온도 및 분위기를 달리하며 상 안정도 특성을 조사했으며, 그 결과를 $(\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 계의 특성과 비교 했다.

II. 실험방법

시편은 고상반응법으로 합성했으며 3N 이상의 고순도 Y_2O_3 , Lu_2O_3 , CaCO_3 , BaCO_3 , 및 CuO 분말을 이용해 $(\text{Lu}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 및 $(\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 의 명목구성으로 합성했다. $(\text{Lu}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 시편은 900 °C - 920 °C 온도 영역에서 산소분위기로 열처리하여 합성되었으며 참고문헌 [12]에 자세히 언급되어 있다. $(\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 시편은 먼저 잘 혼합된 분말을 펠렛 형태로 성형 후 900 °C, 930 °C, 945 °C 산소 분위기에서 각 12 h 열처리했다. 최종적으로는 945 °C 산소 분위기에서 24 h 열처리했으며 그 후 전기로 내에서 상온으로 서냉하였다. 서냉 중 500 °C 및 350 °C에서 각 10 h 산소분위기로 열처리하여 시편에 충분한 산

소가 공급되도록 했다. 고온의 열처리 과정 중 각 온도에서의 열처리 전 시편은 매번 다시 갈고 펠렛 형태로 성형했다.

시편의 상 형성 및 구조는 고분해 X-선 회절 장치를 이용했으며, 비저항 특성은 4 단자 접점법으로 상온에서부터 약 10 K 까지 측정되었다. 상온의 열기전력은 미분 방법 [14]으로 측정했다.

III. 실험결과 및 논의

Fig. 1은 $(\text{R}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ ($\text{R} = \text{Y}$ 및 Lu)시편의 온도의존 특성을 나타낸다. 두 시편 모두 온도가 감소할수록 저항이 감소하는 금속적인 특성을 보여주며, $(\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 의 임계온도는 58.3 K, $(\text{Lu}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 의 임계온도는 27.0 K 보여주며 이는 종전에 보고된 결과 [13]와 유사함을 알 수 있다. $(\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 및 $(\text{Lu}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 시편의 상온 열기전력은 각각 $-4.1 \mu\text{V/K}$ 및 $-7.0 \mu\text{V/K}$ 이며, 이는 이들 시편들이 과잉 홀 상태에 있음을 나타낸다 [15].

Fig. 2는 $(\text{Lu}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 구성의 펠렛 시편을 절단하여 그림에 표시된 온도와 산소 분압에서 3 h 동안 열처리한 후 상온으로 급냉하

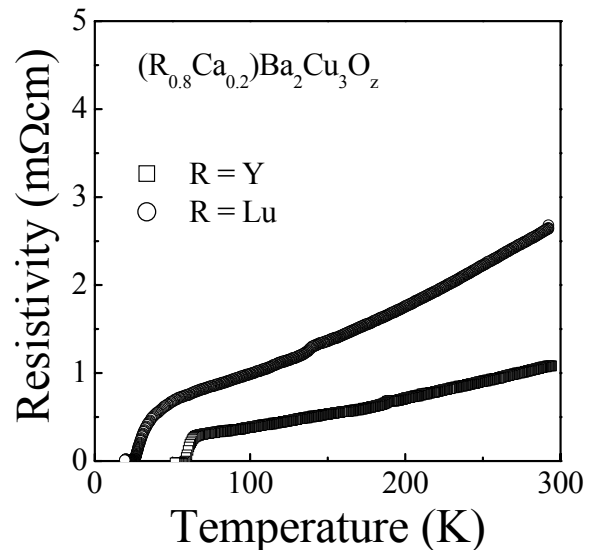


Fig. 1. Temperature dependence of the electrical resistivity for the $(\text{R}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ samples.

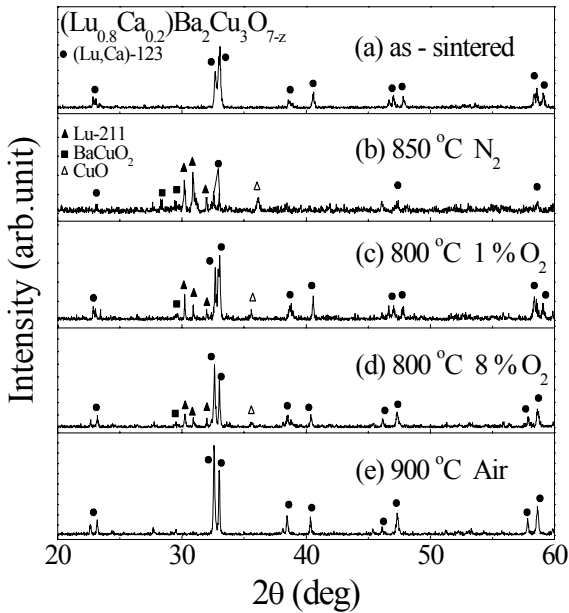


Fig. 2. Powder XRD patterns for $(Lu_{0.8}Ca_{0.2})Ba_2Cu_3O_z$ samples heated at various temperatures and oxygen partial pressures for 3 h and then quenched. Peaks due to impurity phases are marked in the figure.

여 얻어진 각 시편의 X-선 회절 분석 결과를 보여준다. 열처리 전 시편의 X-선 회절 피크는 직방(orthorhombic)정계구조로 밀러지수매김할 수 있었으며, 최소자승법으로 계산된 격자상수는 $a = 3.8002(1) \text{ \AA}$, $b = 3.8714(1) \text{ \AA}$, $c = 11.6422(2) \text{ \AA}$ 였다. Fig. 2에 나타나 있는 바와 같이 시편을 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 질소분위기에서 열처리 한 경우는 정방정계구조의 상 외에 $BaCuO_2$, CuO 그리고 $(Lu,Ca)_2BaCuO_5$ (Lu-211)에 기인하는 불순물 상이 관측되었으며, 이는 $(Lu,Ca)-123$ 상이 실험한 열처리 조건에서 불안정하게 되어 $(Lu,Ca)-123$ 상이 붕괴되는 것으로 분석된다. 이러한 붕괴특성은 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 산소 분압이 비교적 낮은 8% 산소분압 및 1% 산소분압에서 열처리 했을 때도 관측되었다. 그러나 산소 분압이 높은 공기 중에서 열처리 할 경우에는 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 열처리 한 경우에도 붕괴특성이 관측되지 않았다. 또한 열처리 전 시편이 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 온도에서 산소분위기로 열처리되었음을 고려할 때 $(Lu_{0.8}Ca_{0.2})Ba_2Cu_3O_z$ 상은 소결온도 이하에서 공기 및 산소분위기에서 열처리하면 안정한 특성을 나타내는 것으로 볼 수 있다.

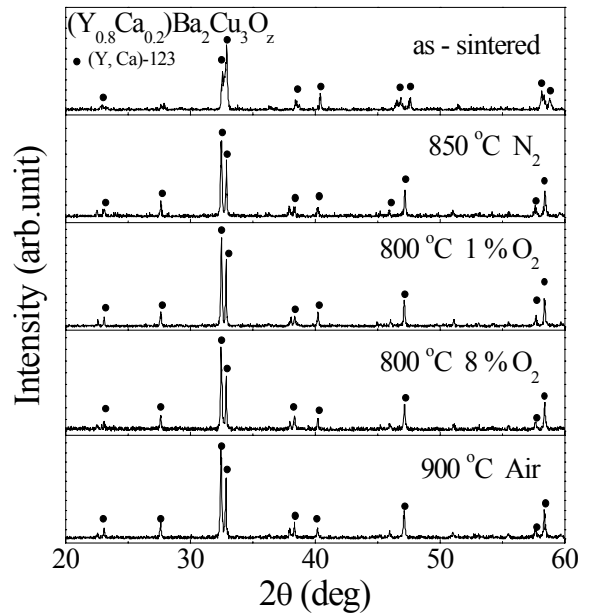
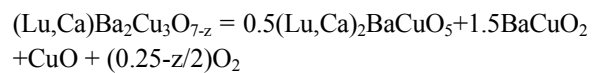


Fig. 3. Powder XRD patterns for $(Y_{0.8}Ca_{0.2})Ba_2Cu_3O_z$ samples heated at various temperatures and oxygen partial pressures for 3 h and then quenched. Peaks due to impurity phases are marked in the figure.

한편 Fig. 3에는 $(Y_{0.8}Ca_{0.2})Ba_2Cu_3O_z$ 구성의 펠렛 시편을 절단하여 유사하게 안정도 특성을 조사한 결과가 요약되어 있다. 열처리 전 $(Y_{0.8}Ca_{0.2})Ba_2Cu_3O_z$ 시편의 x-선 회절특성은 잘 알려진 직방정계구조 특성을 보여주며, 격자상수는 $a = 3.8178(1) \text{ \AA}$, $b = 3.8828(1) \text{ \AA}$, $c = 11.838(3) \text{ \AA}$ 이었다. Fig. 3의 결과에 나타나 있는 바와 같이 제시된 모든 실험 조건에서 $(Lu_{0.8}Ca_{0.2})Ba_2Cu_3O_z$ 시편과는 달리 $(Y,Ca)-123$ 상의 붕괴특성은 관측되지 않았으며, 단지 열처리 및 급냉에 따른 산소 결핍으로 처음 직방구조에서 열처리 후 정방구조로 변화됨을 보여 주었다.

상대적으로 낮은 산소 분압 열처리를 통해 관측되는 $(Lu,Ca)-123$ 상의 붕괴 특성으로부터 다음의 반응이 일어나는 것으로 분석된다.



Ca가 치환된 경우는 앞의 결과에서 언급한 바 처럼 공기 및 산소분위기에서 열처리하면 123 상이 안정화되는 반면, Ca가 치환되지 않

은 경우는 공기 및 산소 분위기 열처리 [4, 13]에서 거의 123 상이 형성되지 않고 Lu-211, BaCuO₂ 및 CuO 상이 형성된다. 이는 Lu가 포함된 시편의 경우는 123 상의 안정도가 그 조성, 산소분압 및 열처리 온도에 크게 영향을 받는다는 사실을 지시한다고 볼 수 있다. 이러한 안정도 특성이 Lu 고유의 특성인지 또는 Lu 자리의 평균적인 이온 크기에 기인하는 것인가는 지속적인 연구가 필요하다고 판단되며, 관련 연구가 진행 중이다.

IV. 결론

(Lu_{0.8}Ca_{0.2})Ba₂Cu₃O_z 및 (Y_{0.8}Ca_{0.2})Ba₂Cu₃O_z의 구성 시편을 고상반응법으로 합성하여 열처리 온도 및 산소 분압에 따른 123 상 안정도 특성을 조사했다. 800 °C - 900 °C 온도 영역에서 열처리 후 XRD 데이터를 분석한 결과 1기압의 공기 및 산소 분위기에서 열처리한 경우에는 두 계 시편 모두 123 상이 안정함을 알 수 있었다. 그러나 산소 분압이 약 8 % 이하인 경우는 (Y_{0.8}Ca_{0.2})Ba₂Cu₃O_z 시편의 경우와는 달리 (Lu_{0.8}Ca_{0.2})Ba₂Cu₃O_z 시편의 경우 800 °C - 850 °C의 온도 영역에서 123 상이 불안정하게 되어, (Lu,Ca)₂BaCuO₅, BaCuO₂ 및 CuO의 불순물 상으로 붕괴 됨을 발견했다. Ca가 치환되지 않은 LuBa₂Cu₃O_{7-z} 상이 공기 또는 산소 분위기에서 잘 형성되기 어려운 점을 고려할 때, 본 연구의 결과는 Lu를 포함하는 123 상의 안정도 특성이 그 조성, 산소분압 그리고 열처리 온도에 크게 의존함을 새로이 지시해준다.

감사의 글

본 연구는 2007년도 강원대학교 학술연구조성비로 연구하였다.

References

[1] P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Q. Wang, L. Gao, Z. J. Huang, J. Bechtold, K. Forster, and C. W. Chu,

“Superconductivity above 90 K in the square-planar compound system ABa₂Cu₃O_{6+x} with A = Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, and Lu”, Phys. Rev. Lett. B58, 1891-1894 (1987).

[2] J. M. Tarascon, W. R. Mckinnon, L. H. Greene, G. W. Hull, and E. M. Vogel, “Oxygen and rare-earth doping of the 90 K superconducting perovskite YBa₂Cu₃O_{7-x}”, Phys. Rev. B 36, 226-234 (1987)

[3] A. R. Moodenbaugh, M. Suenaga, T. Asano, R. N. Shelton, H. C. Ku, R. W. McCallum, and P. Klavins, “Superconductivity near 90 K in the Lu-Ba-Cu-O system”, Phys. Rev. Lett. 58, 1885-1887 (1987).

[4] E. Hodorowicz, S. A. Hodorowicz and H. A. Eick, “The Yb₂O₃- and Lu₂O₃-BaO(BaCO₃)-CuO systems: compounds and phase compatibilities in air at 940 – 980 °C”, J. Alloys Compd. 181, 445-456 (1992).

[5] M. Guillaume, P. Allenspach, W. Henggeler, J. Mesot, B. Roessli, U. Staub, P. Fischer, A. Furrer and V. Trounov. “A systematic low-temperature neutron diffraction study of the RBa₂Cu₃O_x (R = Yttrium and rare earths; x = 6 and 7) compounds” J. Phys.: Condens. Matter 6, 7963-7976(1994).

[6] B. Zhou, J. Buan, Stephen W. Pierson, C. C. Huang, Oriol T. Valls, J. Z. Liu, and Shelton, “Scaling behavior of the specific heat of a LuBa₂Cu₃O_{7-y} single crystal near H_{c2} line” Phys. Rev. 47, 11631-11634 (1993).

[7] J. Buan, B. Zhou, C. C. Huang, J. Z. Liu, and Shelton, “Anisotropy of the thermodynamic response along the a and b axes of the 1:2:3 compounds”, Phys. Rev. 49, 12220-12223 (1994).

[8] R. Pinto, S. P. Pai, A. S. Tamhane, P.R.Apte, L. C. Gupta, R. Vijayaraghavan, K. I. Gnanasekar and H.V.Keer, “Superconductivity at 86 K in LuBa₂Cu₃O_{7-δ} thin films” Phys. Rev. 46, 14242-14244 (1992).

[9] Sergey V. Samoylenkov, Oleg Yu. Gobenko, Igor E. Graboy, Andrey R. Kaul and Yury D. Tretyakov, “LuBa₂Cu₃O_{7-x} thin films prepared using MOCVD”, J. Mater. Chem., 6, 623-627 (1996).

[10] P. Somasundaram, A. Mohan Ram, A.M. Umarji and C.N.R. Rao, “Synthesis and characterization of superconducting YbBa₂Cu₃O_{7-δ} and Y_{1-x}Lu_xBa₂Cu₃O_{7-δ} (0.0 < x < 0.75): lower limit of the rare-earth ion

- radius tolerated in the 123 cuprate system” Mat. Res. Bull., 25, 331-335(1990).
- [11] K. I. Gnanasekar, A.S.Tamhane, R. Pinto, R. Nagarajan, M. Sharon, L.C. Gupta and R. Vijayaraghavan, ”Superconductivity and valence states of Ce, Pr and Tb in bulk $Lu_{1-x}M_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($M = Ce, Pr$ and Tb systems”, Physica C 219 183-190 (1994).
- [12] R. D. Shannon, “Revised Effective Radii and Systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, Acta Cryst. A32, 751-767.
- [13] H. K. Lee and Y. H. Kim, “Effect of Ca substitution on the superconducting properties of $LuBa_2Cu_3O_z$ ”, J. Korean Phys. Soc. 48, 1151-1154 (2006).
- [14] H. K. Lee, “Superconductivity in the $(Pb,V)Sr_2(Ca,Tb)Cu_2O_z$ system”, J. Korean Phys. Soc. 36, 384-386 (2000).
- [15] J. L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R. L. Hitterman, and J. D. Jorgensen, “Generic superconducting phase behavior in high-Tc cuprates: Tc variation with hole concentration in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ”, Phys. Rev. B51, 12911-12914 (1995).