

# Formation of superconducting intergrowth phases through interface reaction

Ho Keun Lee<sup>a,\*</sup>, E. Y. Choi<sup>b</sup>, J. H. Kim<sup>b</sup>, and J. W. Seo<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Kangwon National University, Chuncheon, Korea

<sup>b</sup> Yonsei University, Seoul, Korea

(Received 9 November 2022; revised or reviewed 12 December 2022; accepted 13 December 2022)

## Abstract

We investigated the formation of superconducting intergrowth phases through the interface reaction both between  $\text{TlSr}_2\text{Cu}_1\text{O}_5$  (Tl-121) and  $(\text{CrO}_4)\text{Sr}_2\text{CuO}_2$ , and between Tl-121 and  $(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{CrO}_4)_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_2$  phases. We found oxychromate intergrowth phases can be formed through the interface reactions and a new superconducting oxychromate compound  $\text{TlSr}_4\text{Cu}_2\text{O}_7(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{CrO}_4)_{0.5}$  with  $T_c$  above 73 K was discovered based on the results of the interface reactions.

**Keywords:** formation of intergrowth phase, oxychromate compounds, interface reaction

## 1. 서 론

구리산화물 초전도체의 임계온도는 시편의 전하농도에 크게 의존함이 잘 알려져 있다. 대표적으로 구리 산화물의 경우 임계온도와 전하농도 사이에는 역 이차함수 관계가 있음이 알려져 있으며 [1], 시편의 전하농도가 적절한 범위 내에서만 초전도 특성이 관측되어 오고 있다. 홀 기반 구리산화물 초전도체의 경우 시편의 홀 농도 변화는 전자가수가 다른 양이온이나 음이온의 치환 또는 산소량의 변화를 통해 이루어지고 있다 [2, 3]. 따라서 홀농도가 많을 경우에는 홀 농도를 감소시키는 방안이 강구되어야만 초전도 특성이 관측되며, 또한 최적화시킬 수 있다.

최근의 구리산화물 초전도체 연구 과정에서 초전도 특성이 발견되는 또 다른 방안으로 초전도체가 아닌 금속적 특성을 나타내는 구리산화물과 절연체 특성을 나타내는 구리산화물이 경계를 이루도록 박막을 증착해도 초전도 특성이 관측되었다 [4, 5]. 계면에서의 초전도 특성 관측은 아마도 금속성 층으로부터 절연성 층으로의 전하 전달(charge transfer)과 연관되는 것으로 추정할 수 있다. 이러한 인위적 계면 반응을 통한 초전도 특성 관측 외에도 자연적으로 금속성 산화물과 절연성 산화물이 블록 형태로 계면을 이루어 형성되는 합성장(intergrowth phase)에 의한 초전도 특성 발현도 알려져 있다. Hove 등 [6]은 1993 년 금속적 특성을 나타내는  $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{Sr}_2\text{CuO}_5$  ((Tl,Pb)-121) 과 절연체의 특성을 나타내는  $(\text{CO}_3)\text{Sr}_2\text{CuO}_2$  (C-121)의 합성장인  $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{O}_7(\text{CO}_3)$  계에서 약 70 K 의 초전도 특성을 관측했다. 이를 계기로  $\text{CO}_3$  에 기반한 합성장 연구가 활발히 수행되었다 [7, 8]. 합성장 초전도체의 특이점은 합생상의 구성요소가 되는 금속 산화물의 최대 임계온도 보다 매우 높은 임계온도가 관측된다는 점이다. 즉  $\text{TlSr}_2\text{CuO}_5$  (Tl-121)계와 (Tl,Pb)-121

계는 홀 과잉 상태의 금속적인 특성을 띄며, 치환을 통해 홀 농도를 최적화하더라도 최대 초전도 임계온도가 두 계 모두 약 40 K 정도 이나 이들 산화물과 C-121 산화물과 합생상이 형성될 경우 최고의 임계온도는 약 70 K 로서 약 1.7 배 증가했다. 이는 매우 흥미있는 결과로서 현재 그 원인이 밝혀져 있지 않지만 초전도 합생상을 형성하는 것은 초전도 임계온도를 높일 수 있는 중요한 방안이 될 수 있음을 시사한다.

한편 C-121 상과 연관된 합성장 연구의 경우 시편 합성 때 C 가  $\text{CO}_2$  형태로 쉽게 변화되는 특성으로 인해 재현성 있게 시편을 합성하는 것이 용이하지 않다. 최근 본 연구자는 C 보다는 열역학적으로 보다 안정적인 S에 기반한  $\text{TlSr}_4\text{Cu}_2\text{O}_7(\text{SO}_4)$ 의 새로운 초전도체 합생상을 발견했으며 [9, 10] 추가로 Cr-121 계에 기반한 새로운  $\text{TlSr}_4\text{Cu}_2\text{O}_7(\text{CrO}_4)$  (Tl-142-Cr) 초전도체도 합성한 바 있다 [11]. 본 연구에서는 이 합생상이 그 구성 요소인 Tl-121 상과  $(\text{CrO}_4)\text{Sr}_2\text{CuO}_2$  (Cr-121) 상의 벌크 계면 반응을 통해 형성되는지 여부와 이러한 접근으로 새로운 초전도 합생상의 발견 가능성을 검토했다.

## 2. 실험방법

계면 반응을 통한 합성장 형성 가능성을 조사하기 위해 합생상의 구조와 그 조성을 고려해 먼저 Tl-121, Cr-121 및  $(\text{CrO}_4)_{0.5}(\text{CO}_3)_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_2$  ( $(\text{C}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})$ -121) 의 화합물을 고상 반응법으로 합성했다. 이들 시편의 합성에서는  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  및 C 분말이 이용되었다. 열처리 880 ~ 900 °C 온도 영역에서 1 ~ 10 h 동안 열처리 되었다. 합성된 벌크 시편들은 다시 곱게 갈고 이 분말들을 이용하여 직경 1 cm 의 디스크 형태로 층 구조가 형성되도록 성형했으며, 이 때 작용된 압력은 4 ton 이었다. 한편  $\text{TlSr}_4\text{Cu}_2\text{O}_7(\text{CrO}_4)$  (Tl-142-Cr) 및  $\text{TlSr}_4\text{Cu}_2\text{O}_7(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{CrO}_4)_{0.5}$  (Tl-142- $\text{C}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}$ ) 시편들의 합성도 조성에 맞추어 고상반응법으로 합성했다 [9-11].

\* Corresponding author: [hkle221@kangwon.ac.kr](mailto:hkle221@kangwon.ac.kr)

열처리 때 Tl 등의 증발을 최소화하기 위해 성형된 시편을 먼저 은박 튜브에 넣고 밀봉 시켰다. 밀봉된 시편은 알루미늄 보우트에 놓이게 한 후 이 보우트를 석영관에 넣고 차폐 후 튜브형 전기로에서 895 °C에서 한 시간 동안 공기 중에서 열처리했다. 열처리 후 시편은 전기로 내에서 200 °C 이하로 냉각 시켰다. Tl이 포함된 층구조 시편의 경우도 상기와 유사한 방법으로 합성했다.

시편의 비저항 특성은 소결한 시편을 직육면체 형태로 절단한 후 통상의 4 단자 점접법으로 측정되었으며, 1-10 mA의 전류를 흘려 비저항이 측정되었다. 온도에 따른 비저항 특성은 약 3 K 및 10 K까지 온도를 낮출 수 있는 헬륨 냉동기들과 자동 측정 프로그램을 이용해 측정했다. 시편의 상형성 및 구조적 특성은 Cu K $\alpha$  (1.54056 Å) 선을 이용한 X-선 회절기 (X' pert-pro MPD)로 측정된 회절패턴을 이용해 분석되었다

계면 반응에 의해 형성된 시편의 구조적 특성을 조사할 때는 층구조 (3 층으로 구성되며, 각 층의 두께는 약 0.3 mm 이며 전체는 두께가 약 1 mm, 지름 약 10 mm 의 디스크 형태임, 3 층의 구조에서 가운데 층은 Tl-121분말이 위치하며, 가운데 외부의 두 층은 Cr-121 분말이나 (C<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>)-121 분말이 위치함.)로 성형 및 소결된 시편을 원형 디스크 표면에 수직인 방향으로 절단했으며 이렇게 절단한 시편을 분말로 만든 후 X-선을 이용해 분석했다. 따라서, 회절 패턴은 반응하지 못한 각 층의 회절 패턴과 계면 반응으로 형성된 새로운 상이 관측될 것으로 예상할 수 있다.

### 3. 실험결과 및 논의

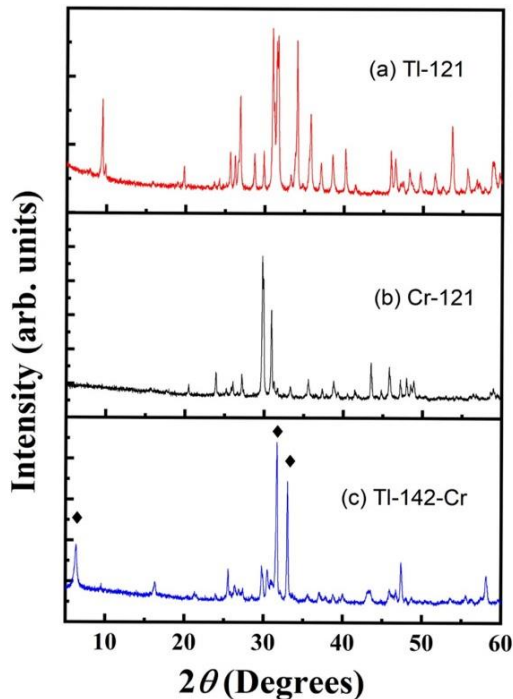


Fig. 1. Powder XRD patterns for (a) TlSr<sub>2</sub>CuO<sub>z</sub> (Tl-121), (b) (CrO<sub>4</sub>)Sr<sub>2</sub>CuO<sub>z</sub> (Cr-121) and (c) TlSr<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>z</sub>(CrO<sub>4</sub>) (Tl-142-Cr) samples.

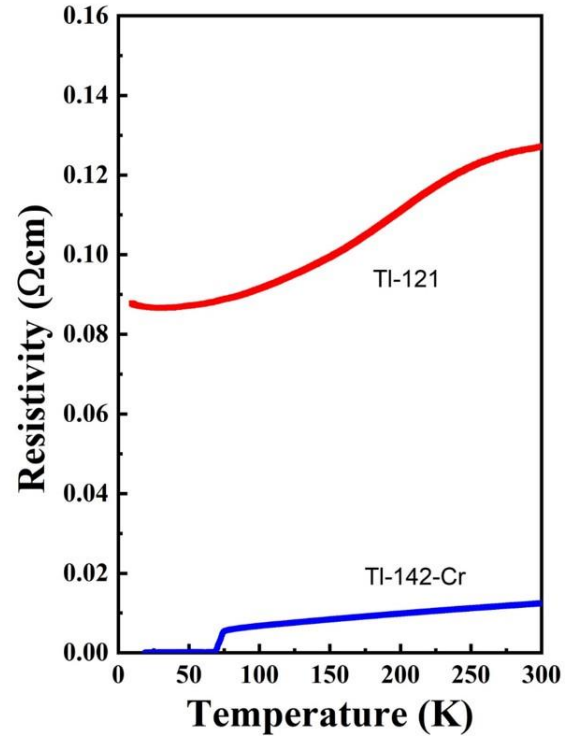


Fig. 2. Temperature dependences of the electrical resistivity for TlSr<sub>2</sub>CuO<sub>z</sub> (Tl-121) and TlSr<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>z</sub>(CrO<sub>4</sub>) (Tl-142-Cr) samples.

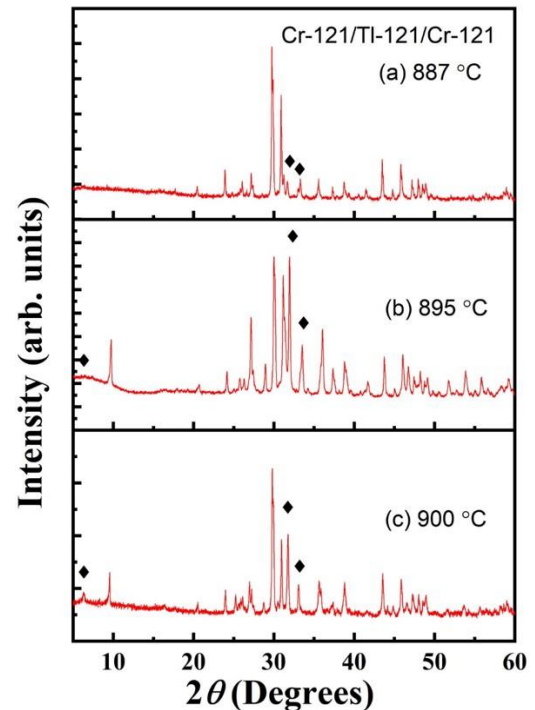


Fig. 3. Powder XRD patterns for the Cr-121/Tl-121/Cr-121 multi-layer compound heated at various temperatures.

Fig.1의 결과는 (a) Tl-121, Cr-121 그리고 Tl-142-Cr 물질을 합성한 후 측정된 X-선 회절 패턴을 보여준다. Tl-121 상과 Cr-121 상의 합생상으로 볼 수 있는 Tl-142-Cr 상의 회절 패턴은 Tl-121 상과 Cr-121 상과 명백히 구분되며,  $2\theta =$

6.36°에서 관측되는 001 피크로 특정되며, 주된 피크인 014 피크와 110 피크가 각각 약 31.69°와 33.00°에서 관측된다. Tl-121 상의 경우 특징적인 001 피크가 약 9.49°에서 관측된다. Cr-121 상의 경우 현재 밀리지수매김 분석이 되어 있지는 않지만 주 피크가 약 29.76° 및 30.87°에서 관측된다.

합성된 Tl-121 시편과 Tl-142-Cr 시편의 비저항 특성 측정 결과가 Fig. 2에 나타나 있다. Tl-121 시편의 경우 온도가 감소할 때 저항이 감소하는 경향을 보이는 금속적인 특성을 보이며 약 10 K 까지의 저온에서 초전도 특성을 보이지 않았다. 이 결과는 다른 연구자의 결과와도 일치한다 [12]. Tl-142-Cr의 경우 초전도 천이 시작온도가 75.7 K, 저항 0 인 온도가 67.1 K에서 관측되었다. 한편 Cr-121 시편의 경우는 절연체의 특성을 보였다.

상기의 합생상 구성 물질의 연구를 바탕으로 구성물질 간의 계면반응을 조사하기 위해 실험방법에서 언급된 바와 같이 Cr-121/Tl-121/Cr-121 층구조 시편을 만든 후 여러 온도에서 열처리하여 계면 반응을 조사한 결과가 Fig. 3에 나타나 있다. 참고로 142 단일상 연구의 경우 열처리 온도가 900 °C를 초과할 경우 조성에 따라 시편이 녹는 경우가 관측되거나 단일상 형성이 용이하지 않았으며, 약 880 °C 이하의 온도에서 열처리할 때는 단일상 형성이 용이하지 않았다. 그리하여 시편은 880 - 900 °C 온도 영역에서 열처리 되었다. X-선 회절 분석 결과 887 °C에서 열처리한 경우는 주로 Cr-121 상과 다이아몬드 기호를 이용하여 대표적으로 표시된 Tl-142-Cr 상이 관측되었다. 그러나 Tl-121 상의 특징적인 저각 피크 ( $2\theta \approx 9.5^\circ$ )는 잘 관측되지 않았다. 이에 비해 895 °C 및 900 °C에서 열처리한 경우는 Tl-121 상과 Cr-121 상 그리고 Tl-142-Cr 상이 모두 잘 관측되었다. 특히 887 °C에서 열처리한 경우에 비해 Tl-142-Cr 상이 보다 명확히 관측되었다. 이로써 우리는 계면 반응을 통해서도 적절한 열처리 조건을 통해 합생상의 형성이 가능함을 확인할 수 있었다.

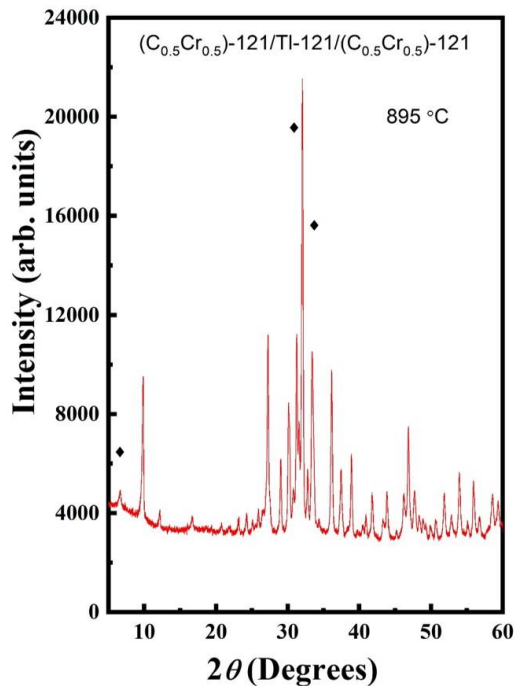


Fig. 4. The powder XRD pattern for the  $(\text{C}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})\text{-121/Tl-121}/(\text{C}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})\text{-121}$  multi-layer compound heated at 895 °C.

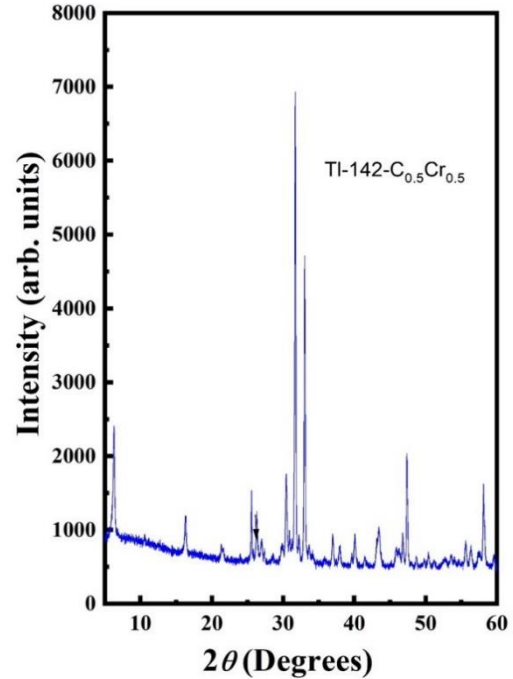


Fig. 5. The powder XRD pattern for the  $\text{TlSr}_4\text{Cu}_2\text{O}_z(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{CrO}_4)_{0.5}$  (Tl-142- $\text{C}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}$ ) sample.

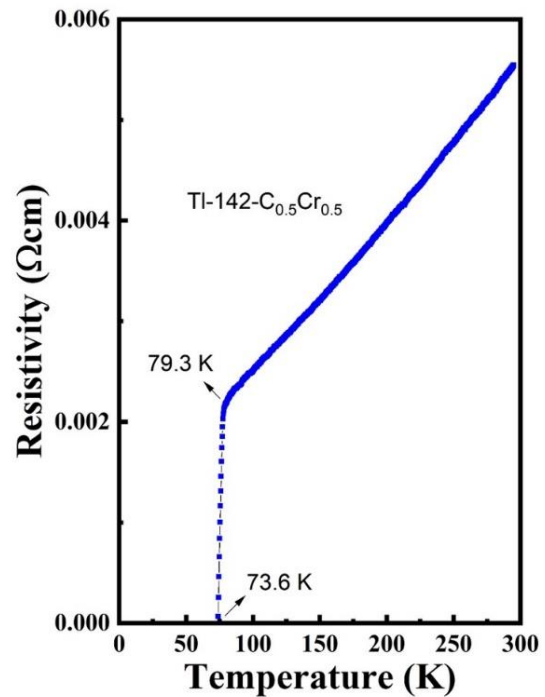


Fig. 6. Temperature dependence of the electrical resistivity for the  $\text{TlSr}_4\text{Cu}_2\text{O}_z(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{CrO}_4)_{0.5}$  (Tl-142- $\text{C}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}$ ) sample.

상기의 결과를 바탕으로 Cr 대신 C을 50% 치환한 경우도 합생상이 형성되는가를 조사했다. Fig. 4의 결과는  $(\text{C}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})\text{-121/Tl-121}/(\text{C}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})\text{-121}$  층구조 시편을 만든 후 895 °C에서 한시간 동안 열처리 후 얻어진 시편의 XRD 패턴을 보여준다. Fig. 4의 결과는 명백히 다이아몬드 기호로 표시된 Tl-142 상의 형성을 보여준다. 이 결과를 바탕으로 Tl-142- $\text{C}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}$  시편을 고상반응법으로 합성하고 얻어진 XRD

패턴이 Fig. 5에 나타나 있다. 이 그림의 패턴은 Fig. 1의 (C)와 거의 일치하며, C가 Cr 대신 50%까지 치환될 수 있음을 보여준다. 이 시편의 비저항 측정결과가 Fig. 6에 나타나 있다. 시편의 천이 시작온도는 약 79.3 K였으며, 천이 끝점인 저항이 0이 되는 온도는 73.6 K를 보였다. 이 온도는 Tl-142-Cr의 경우 과거 열처리기에 따라 약 72 K의 임계온도를 보인 결과 [11]와 비교하면 C 치환으로 임계온도는 약간 증가했으나, 그 변화가 매우 적음을 나타낸다. 이 결과는  $\text{TlSr}_4\text{Cu}_2\text{O}_7(\text{SO}_4)$  계의 경우 S 대신 C [13], B [13] 그리고 N [14] 치환의 경우 고용한계(solubility limit)가 각각 20%, 10% 그리고 35% 임을 고려하면 C의 고용한계가 매우 높음을 알 수 있으며, C의 고용한계가 음이온의 종류에 의존함을 보여준다. 본 결과에 추가하여 보통 Cr에 기반한 142 계를 합성할 경우 합성 조건에 따라 불순물이 용이하게 관측되었으나 Cr 대신 C을 일부 치환한 본 연구의 경우는 상대적으로 단일상 형성이 용이함도 관측되었다. 따라서 본 연구에서는 계면반응을 통한 합생상 형성 가능성 연구를 바탕으로 새로운 Tl-142- $\text{C}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}$  초전도체의 합성이 가능함을 밝혔으며, 계면반응법이 합생상 연구에 유용하게 활용될 수 있음을 보여준다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Tl-142-Cr 합생상의 구성요소인 Tl-121 상과 Cr-121 상을 합성한 후 두 상의 벌크 계면 반응을 통해 합생상이 형성되는 가를 연구했으며, 적절한 열처리 조건에서는 합생상이 형성됨을 확인했다. 이 결과를 바탕으로 계면반응으로 Tl-121 상과  $(\text{C}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})$ -121 상의 합생상도 형성 가능함을 실험적으로 알게 되었으며, 이를 바탕으로 Tl-142- $\text{C}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}$  조성의 새로운 합생상 초전도체를 발견했다. 이 초전도체는 천이 시작온도가 약 79.3 K였으며, 저항이 0이 되는 온도는 73.6 K를 나타냈으며, Tl-142-Cr 합생상 초전도체에 비해 단일상합성이 매우 용이함도 발견했다.

이로서 우리는 계면 반응법이 초전도 합생상 연구에 매우 유용하게 활용될 수 있음을 보였으며, 이 결과는 박막이나 후막 형성을 통한 계면 반응 연구로도 확장될 수 있을 것으로 예상된다. 현재 C의 고용 한계에 대한 추가적인 연구도 진행 중이다.

#### ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by National Research Foundation of Korea (NRF) grants funded by the Korean Government (MSIT) (NRF-2020R111A3074529). H. K. Lee expresses his thanks to the Central Laboratory of Kangwon National University for help with XRD measurements.

#### REFERENCES

- [1] J. L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R. L. Hitterman, and J. D. Jorgensen, "Generic superconducting phase behavior in high- $T_c$  cuprates:  $T_c$  variation with hole concentration in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ," *Phys. Rev. B.*, vol. 51, pp. 12911-12914, 1995.
- [2] C. W. Chu, L. Z. Deng, and B. Lv, "Hole-doped cuprate high temperature superconductors," *Physica C*, vol. 514, pp. 290-313, 2015.
- [3] H. K. Lee, S. S. Lee, and R. Abd-Shukur, "Tuning of superconductivity above 100 K in the  $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_2$  by cation substitutions," *Physica B*, vol. 596, pp. 412407, 2020.
- [4] A. Gozar, et al., "High-temperature interface superconductivity between metallic and insulating copper oxides," *Nature*, vol. 455, pp. 782-785, 2008.
- [5] J. Wu, et al., "Anomalous independence of interface superconductivity from carrier density," *Nature materials*, vol. 12, pp. 877-881, 2013.
- [6] M. Huve, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, C. Martin, and B. Raveau, "A 70 K superconductor. The oxycarbonate  $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Cu}_2(\text{CO}_3)\text{O}_7$ ," *Physica C*, vol. 205, pp. 219-224, 1993.
- [7] M. G. Francesconi and C. Greaves, "Anion substitutions and insertions in copper oxide superconductors," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 10, pp. A29-A37, 1997.
- [8] C. A. Hanscock, J. M. Porras-Vazquez, P. J. Keenan, and P. R. Slater, "Oxyanions in perovskites: from superconductors to solid oxide fuel cells," *Dalton Trans.*, vol. 44, pp. 10559-10569, 2015.
- [9] H. K. Lee and J. Kim, "Effect of sulfur doping on the superconductivity of  $\text{TlSr}_2\text{CuO}_x$  cuprates," *New Physics: Sae Mulli*, vol. 67, pp. 1048-1052, 2017.
- [10] H. K. Lee and J. Kim, "Superconducting properties of a new oxysulfate superconductor," *Ceramics Int.*, vol. 45, pp. 9415-9417, 2019.
- [11] H. K. Lee, "Superconductivity in new oxyanion superconductors:  $\text{TlSr}_4\text{Cu}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)_{1-x}(\text{CrO}_4)_x$ ," *AIP Adv.*, vol. 8, pp. 101311, 2018.
- [12] D. Kovatcheva, et al., "An X-ray and neutron diffraction study of cation substituted  $\text{TlSr}_2\text{CuO}_5$ ," *Physica C*, vol. 173, pp. 444-452, 1991.
- [13] H. K. Lee, "Effect of oxyanion substitution on the phase formation and the superconducting properties of  $\text{TlSr}_4\text{Cu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ ," *New Physics: Sae Mulli*, vol. 68, pp. 945-949, 2018.
- [14] H. K. Lee, "Effects of partial substitution of nitrate on the superconducting properties of  $\text{TlSr}_4\text{Cu}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)$ ," *New Physics: Sae Mulli*, vol. 70, pp. 909-913, 2020.