

Correction of Impurity Effects on the Characterization of YBCO

YBCO의 특성분석에 있어서 불순물효과의 보정

D. H. Ha^a, S. Byon^a, Y.-I Kim^a, G. Y. Han^b, K. W. Lee^a

하동환^a, 변순예^a, 김용일^a, 한기열^b, 이규원^a

a Korea Research Institute of Standards and Science, P.O.Box 102, Yusong, Taejon 305-600
b Department of Physics, Chungbuk National University, Heungduk, Cheongju 361-763

a 대전시 유성우체국 사서함 102, 한국표준과학연구원
b 충청북도 청주시 흥덕구 개신동 산 48, 충북대학교 물리학과

We have characterized solid solution $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($0 \leq x \leq 0.3$) materials by measuring the XRD pattern, resistivity and hole concentrations, etc. As Ca concentration increases, T_c is decreased monotonically because the hole concentration on the superconducting plane increases beyond the optimum region in the electronic phase diagram due to the hole transfer from the Cu-O chain to the CuO_2 plane. A very small amount of secondary phase have large effects on the analysis of oxygen content and hole concentration etc. The results before the correction of impurity phase are compared with those after the correction.

1. 서론

고온초전도체에서 초전도현상이 나타나는 원인을 규명하고, 더욱 다양한 형태의 초전도특성을 연구하기 위하여 양이온 치환효과에 대한 연구가 널리 행하여져 왔다. YBCO-계에서 구조적, 전자기적 상호작용이 초전도성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 La, Nd, Pr 등 여러 가지 희토류 원소를 Y-자리에 치환하였다.[1-3] 또한 La-계의 경우는 La-자리에 Sr이나 Ba을[4-5], YBCO-계의 경우는 Y-자리에 Ca을[6-7] 치환함으로써 초전도면에서의 양공의 농도변화에 대한 초전도특성을 연구하였다.

YBCO-계에서 Y-자리에 Ca이나 Nd, Pr 등을 치환한 시료를 만들고자 원하는 조성으로 출발물질을 섞어도, Ca이나 Nd, Pr 등은 Y-자리 뿐만 아니라 Ba-자리에도 들어갈 수 있으므로 최종적으로 얻는 시료는 출발물질의 조성과는 다르며, 치환 원소들의 일부가 원하지 않는 자리에 들어가기 때문에, 남은 원소들은 불순물상을 이루게 된다. 그러나 불순물에 의한 효과를 보정하는데 어려움

이 따르므로 불순물의 양이 많지 않는 경우에는 대체로 시료의 조성은 출발물질의 조성과 같다고 가정하고 여러 가지 특성을 분석하고 있다. 본 논문에서는 시료를 합성할 때 자주 생기는 소량의 불순물이 시료의 여러 가지 특성을 분석하는데 어느 정도 영향을 미치는가에 관하여 조사하였다.

2. 시료제조와 측정

Y_2O_3 , $CaCO_3$, $BaCO_3$, CuO 분말을 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($0 \leq x \leq 0.3$, x_n 은 nominal 성분)의 조성비로 섞었다. 920°C에서 25 h 하소한 후, 산소 분위기 930~945°C에서 여러번 소결하였는데, 최종 소결 시에는 500°C에서 50 h 동안 열처리한 후 냉각시켰다. 2θ 를 20~120°의 범위에서 5초 간격으로 0.03°씩 변화시켜 가며 X선 회절실험 데이터는 얻었으며, X선 데이터를 Rietveld법[8]으로 분석함으로써 각 시료의 격자상수와 불순물의 양을 구하였다. 시료의 비저항

은 4단자법으로 측정하였으며, 비저항 측정시 시료의 크기는 대체로 $1 \times 2 \times 10 \text{ mm}^3$ 이었고 흘려준 전류는 5 mA 이하 이었다. Cu의 평균가수 및 산소양은 요오드 중화적정법으로[9] 측정하였으며, Tokura의 법칙[10]을 이용하여, 측정한 Cu의 평균가수와 산소양으로부터 CuO_2 층과 Cu-O층에서의 양공농도를 구하였다.

3. 결과 및 논의

그림 1은 각 시료의 X선 회절무늬이다. Y^{3+} -자리에 Ca^{2+} 을 치환하더라도 사방정계 구조를 유지하지만, 대체로 b-축의 크기는 감소하고 a-축과 c-축의 크기는 조금 증가한다. 또한 Ca양의 일부분이 식 (1)에서 처럼 Ba-자리에 치환됨에 따라 $28 \sim 31^\circ$ 사이에 BaCuO_2 상에 의한 피크가 나타나며 Ca의 양이 증가할수록 BaCuO_2 의 양도 증가한다. X선 회절무늬상에서 BaCuO_2 의 피크는 Y-123상의 피크에 비해서 무시할 만큼 매우 작게 나타난다. 그러나 X선 데이터를 Rietveld법으로 분석해 보면 그림 2에서 처럼, $x_n=0.3$ 일 경우

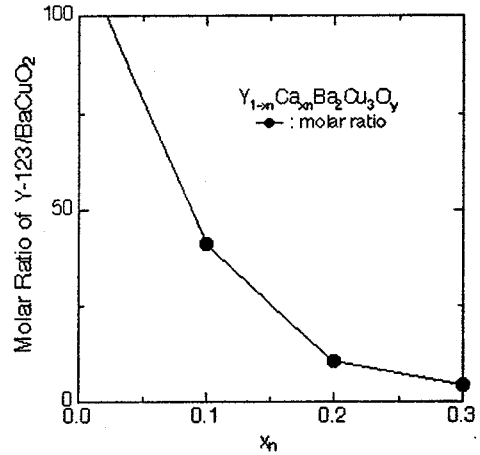


Fig. 2 Molar ratio of Y-123/BaCuO₂ in $\text{Y}_{1-x_n}\text{Ca}_{x_n}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ samples.

YBCO상과 BaCuO_2 상의 몰비는 약 4.5 : 1로 제법 많은 양의 BaCuO_2 상이 존재함을 알 수 있다.

그림 3은 Ca이온들 중에서 Y-자리와 Ba-자리에 치환된 Ca이온의 양을 나타낸다. Ca의 양이

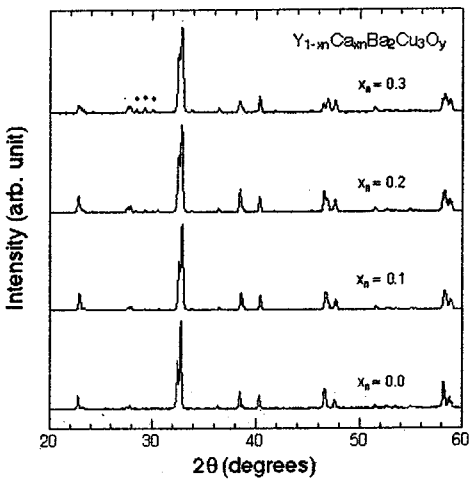
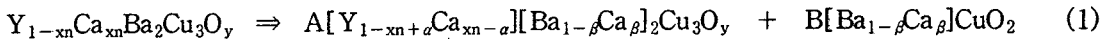


Fig. 1 XRD patterns of $\text{Y}_{1-x_n}\text{Ca}_{x_n}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ samples. (*) markers denote the peaks of BaCuO_2 secondary phase.

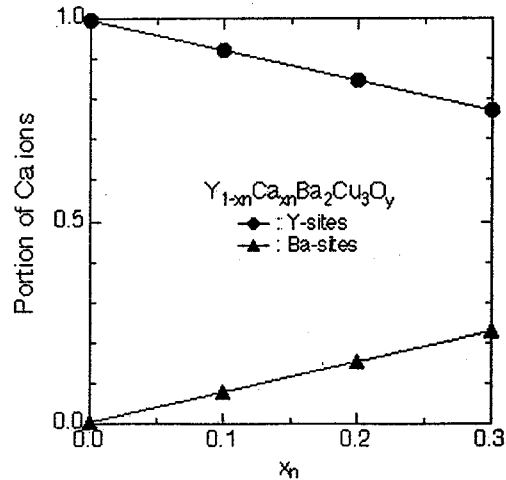


Fig. 3 Portion of Ca ions entered into the Y-sites (circles) and Ba-sites (triangles) of $\text{Y}_{1-x_n}\text{Ca}_{x_n}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ samples

Table I. Superconducting transition temperature and the various parameters of equation (1).

x_n	$T_{c(zero)}(K)$	A	B	α	β
0.0	89.5	1.0	0.0	0.0	0.0
0.1	84.0	0.992	0.024	0.007	0.004
0.2	66.0	0.969	0.093	0.026	0.015
0.3	59.5	0.931	0.207	0.052	0.033

매우 적을 때에는 대부분 Y-자리에 들어가지만 Ca의 양이 많아짐에 따라 Ba-자리에 들어가는 비율이 점점 커지며, 이 때 Y-123구조를 이루지 못한 Ba이온을 중심으로 BaCuO₂상이 생성된다. 그러나 $0 \leq x_n \leq 0.3$ 의 범위에서는 Ca이온의 대부분은 Y-자리에 치환됨을 알 수 있다. Table I에 초전도 임계온도와 식 (1)의 여러 가지 인자를 정리하였다. YBa_{2-2x}Pr_{2x}Cu₃O_y는 다른 경향을 보이는데, Pr의 일부분은 Y-자리에 들어가므로 이 때에는 여분의 Y이온을 중심으로 Y₂BaCuO₅상이 불순물상으로서 생기며 또한 Pr의 양에 관계없이 Y-자리와 Ba-자리에 들어가는 Pr의 비율은 거의 일정했다.[11]

그림 4와 5에는 불순물 효과를 보정하기 전 (x_n), 후(x)의 Y-자리에 치환된 Ca의 농도에 대한

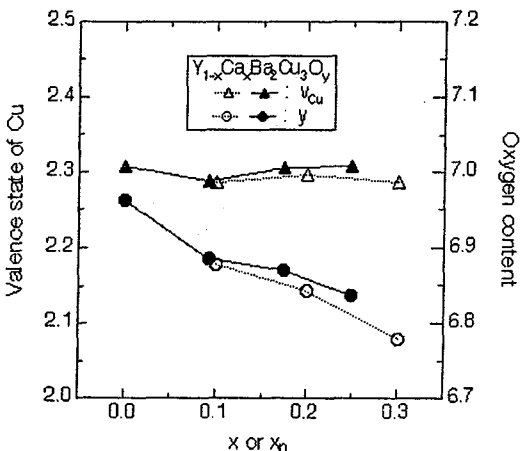


Fig. 4 Average valence state of Cu (triangles) and the oxygen content (circles) of $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ samples before (open markers) and after (closed markers) the impurity correction.

특성분석 결과를 함께 나타내었다. Table I에서 Ca^{2+} 은 Ba^{2+} -자리에도 들어가는 것을 알 수 있지만, 이 때 Ca은 Ba과 같은 산화수를 가지기 때문에, Ca이 Ba-자리에 들어가더라도 Cu의 산화수나 산소양의 분석에는 영향을 미치지 않는다. 그림 4에는 각 시료에 대한 Cu의 평균산화수와 산소농도를 측정된 결과이다. Y^{3+} -자리에 Ca^{2+} 을 치환할수록 charge valence를 유지하기 위하여 Cu의 평균산화수와 산소의 양이 감소한다. 불순물 효과를 보정해 주면 보정하기 전에 비하여 대체로 Cu의 산화수나 산소농도는 조금 증가하며, 그림 4에서 알 수 있듯이 X선 회절무늬 상에서 매우 미약하게 나타나는 불순물도 특성분석에는 결코 무시할 수 없을 만큼의 영향을 미침을 알 수 있다.

불순물 효과를 보정하기 전, 후 Cu-O층과 CuO₂층에서의 양공농도를 그림 5에 나타내었다. Ca의 양이 많아질수록 Cu-O층의 양공농도(P_{ch})는 감소하는데 반하여 CuO₂층의 양공농도(P_{pl})는 증가함을 알 수 있다. 즉 Y^{3+} -자리에 Ca^{2+} 을 치환할수록 전하저장층인 Cu-O층에서 초전도면인 CuO₂층으로 양공이 이동한다고 생각된다. 양공이 이동함에 따라 P_{ch} 는 감소하고 P_{pl} 은 증가하는데, $x_n=0.3$ 의 경우 불순물을 보정하기 전에는 P_{pl} 이 P_{ch} 보다 더 커지지만, 불순물효과를 보정한 후에

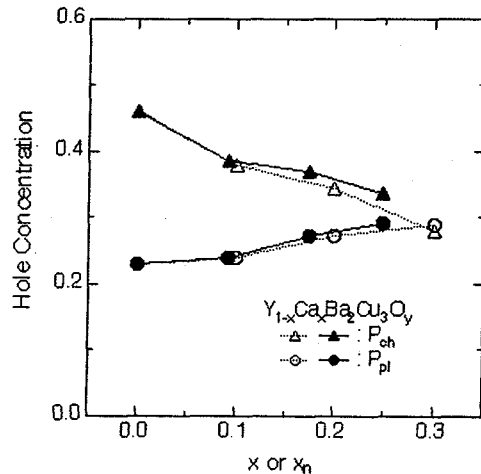


Fig. 5 Hole concentrations on the Cu-O (triangles) and CuO₂ layer (circles) of $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ samples before (open markers) and after (closed markers) the impurity correction.

는 여전히 P_{ch} 가 P_{pl} 보다 더 크다. 의외로 YBCO의 단위포당 총 양공수 $P_t = P_{ch} + 2P_{pl}$ 은 별로 변하지 않는데, 이는 그림 4에서 볼 수 있듯이 Y^{3+} -자리에 치환된 Ca^{2+} 이 여분의 양공을 내어 놓더라도 산소양의 감소로 인하여 서로 상쇄되기 때문이다.

Table I에서 Ca의 양이 증가함에 따라 $T_{c(zero)}$ 는 계속 감소함을 알 수 있는데, 이는 P_{pl} 이 0.231 ($x_n=0.0$)에서 0.293($x_n=0.3$)으로 즉, 양공농도가 최적조건에서 과잉상태로 증가하기 때문이라고 생각된다. Ba-자리에 La을 치환한 경우[12]와는 달리, Y-자리에 Ca을 치환하면 양공농도가 과잉상태로 되기 때문에 비록 $T_{c(zero)}$ 는 감소하더라도, 비저항-온도 관계는 계속 금속적인 특성을 유지한다.

5. 결과 및 논의

고상반응법으로 $Y_{1-x_n}Ca_{x_n}Ba_2Cu_3O_y$ ($0 \leq x_n \leq 0.3$, x_n 은 nominal 성분) 시료를 만들었다. X선 회절 데이터를 분석함으로써 Ca이온이 Y-자리와 Ba-자리에 각각 얼마만큼 들어가는지를 분석하였다. $Y_{1-x_n}Ca_{x_n}Ba_2Cu_3O_y$ 조성으로 출발물질을 섞으면 Ca이온은 대체로 Y-자리에 많이 들어가지만, Ca의 양이 많아질수록 Ba-자리에 들어가는 Ca이온의 비율도 커졌으며, 이 때 남은 Ba이온을 중심으로 불순물상인 $BaCuO_2$ 가 생성된다. 또한 불순물상이 X선 회절무늬상에서 매우 미약하게 나타나더라도 시료의 여러 가지 특성을 분석하는데 있어서는 큰 영향을 미칠 수 있음을 보였다.

참고문헌

- [1] M. Guillaume, P. Allenspach, W. Henggeler, J. Mesot, B. Roessli, U. Staub, P. Fischer, A. Furrer and V. Trounov, J. Phys.: Condens. Matter. 6, 7963 (1994).
- [2] J. G. Lin, C. Y. Huang, Y. Y. Xue, C. W. Chu, X. W. Cao and J. C. Ho, Phys. Rev. B 51, 12900 (1995).
- [3] Y. Xu, S. S. Ata-Allah, M. G. Berger and O. Glück, Phys. Rev. B 53, 15245 (1996).
- [4] A. R. Moodenbaugh, Y. Xu, M. Suenaga, T. J. Folkerts and R. N. Shelton, Phys. Rev. B 38, 4596 (1988).
- [5] H. Takagi, T. Ido, S. Ishibashi, M. Uota, S. Uchida and Y. Tokura, Phys. Rev. B 40, 2254 (1989).
- [6] H. Yakabe, M. Kosuge, J. Tsujino, Y. Shiohara and N. Koshizuka, Jpn. J. Appl. Phys. 34, 4754 (1995).
- [7] B. Fisher, J. Genossar, C. G. Kuper, L. Patlagan, G. M. Reisner and A. Knizhnik, Phys. Rev. B 47, 6054 (1993).
- [8] "The Rietveld Method", ed. by R. A. Young, Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [9] A. I. Nazzal, V. Y. Lee, E. M. Engler, R. D. Jacowitz, Y. Tokura and J. B. Torrance, Physica C 153-155, 1367 (1988).
- [10] Y. Tokura, J. B. Torrance, T. C. Huang and A. I. Nazzal, Phys. Rev. B 38, 7156 (1988).
- [11] D. H. Ha et al. in prepration.
- [12] D. H. Ha, S. Byon, H. S. Min and K. W. Lee, Sae Mulli, 39, 130 (1999).