

LPE법으로 성장시킨 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{O}_{8+\delta}$ 막(film)의 초전도특성 및 터널링 분광

이 민 수[†]

한밭대학교 환경보전방재연구소
(2003년 4월 29일 접수; 2003년 5월 21일 승인)

Superconducting Properties and Tunneling Spectroscopy of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{O}_{8+\delta}$ Film by LPE Method

Min Soo Lee[†]

Institute of Environmental Preservation & Disaster Prevention, Hanbat National University, Taejeon 300-717, Korea
(Received April 29, 2003; Accepted May 21, 2003)

초 록

LPE(Liquid Phase Epitaxial)법을 이용하여 성장시킨 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{O}_{8+\delta}$ 막(film)을 break junction 법을 이용하여 터널링 분광을 측정하였다. Ni 조성비 x_L 의 증가에 따라 에너지 간격 2Δ 의 크기는 증가하였다. 에너지 간격 $2\Delta(4.2\text{ K})$ 는 54.4~64 meV, $2\Delta/k_B T_c^{zero}$ 는 7.36~10.14로 BCS 이론에 의한 값 보다 큰 결과를 얻었다. 용액(melting solution) 속의 Ni 조성비 x_L 의 증가에 따라, 임계온도 T_c^{zero} 와 격자상수 c -축의 길이는 감소하는 경향을 보였다.

ABSTRACT

Tunneling spectra of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{O}_{8+\delta}$ film by LPE method have been measured using break junctions. The energy gap 2Δ and $2\Delta/k_B T_c^{zero}$ increased with increase of x_L . We obtained the energy gap parameter $2\Delta(4.2\text{ K}) = 54.4\sim 64\text{ meV}$, and correspondingly $2\Delta/k_B T_c^{zero} = 7.36\sim 10.14$, larger than the BCS value. The lattice constant c and critical temperature T_c^{zero} decrease with increase of x_L .

Key words : LPE method, Bi-2212, Tunneling spectroscopy, Break junction

1. 서 론

1986년 J. G. Bednorz와 K. A. Muller¹⁾에 의해 임계온도 T_c 가 30 K인 La-계 산화물 고온초전도체가 발견된 후 Y-계, Bi-계, Tl-계, Hg-계 등의 산화물 고온초전도체가 차례로 발견되어졌다. 이들 산화물 고온초전도체는 2차원적인 Cu-O network가 포함되어 있으며, perovskite 형태의 Cu-O면이 고온초전도체의 초전도특성에 중요한 역할을 하고 있다고 알려져 있다.²⁻⁵⁾ 이들의 산화물 고온초전도체 중 Bi-계 산화물 고온초전도체는 1988년 1월에 Maeda 등에 의해 발견되어진 후, 결정구조에 관한 많은 연구결과 (1) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (10 K 상 또는 2201 상), (2) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (80 K 상 또는 2212 상), (3) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (110 K 상 또는 2223 상)등 임계온도 T_c 와 구성원자의 비율에 따라 3가지의 초전도 상(phase)으로 나누어진다.⁶⁻⁸⁾ Bi계 산화물 고온초전도체의 3가지 상 중에서 단일상(single

phase)의 시료를 합성하기에 가장 용이한 2212 상이 산화물 고온초전도체의 메카니즘 규명을 위한 치환 및 대치 실험에 많이 이용되어지고 있다. 특히, K. Uchinokura⁹⁾ 등과 A. Maeda¹⁰⁾ 등은 $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})_3(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_y$ (M=Fe, Co, Ni, Zn) 산화물 고온초전도체의 Cu 위치에 3d 전이 금속원소를 치환하였을 때, 80 K 단일상의 고용한계 영역 내에서 치환된 전이금속원소가 자성 또는 비자성에 관계 없이 치환량의 증가에 따라 임계온도 T_c 가 감소한다는 사실들을 발표하였다. 이와 같이, 3d 전이금속원소들이 Cu 위치에 치환됨에 따라 임계온도 T_c 가 감소되는 현상은 Cu-O면이 산화물 고온초전도체의 초전도 현상에 중요한 역할을 하고 있음을 의미하고 있는 것이며, 산화물 고온초전도체의 Cu 위치에 다른 원소를 치환하는 연구들은 기존의 동산화물 고온초전도체의 메카니즘 규명 뿐만 아니라, 새로운 물질의 초전도체를 합성할 수 있는 방향을 제시할 수 있기 때문에 꾸준한 연구가 이루어지고 있다.

산화물 고온초전도체가 발견되기 전까지 초전도성의 메카니즘은 BCS이론으로 거의 완벽하게 설명되어졌으나, BCS 이론에 근거한 계산결과,¹¹⁾ 가능한 최고 임계온도 T_c 가 약 35~40 K 정도로 밝혀져 BCS 이론을 대신할 새로

[†]Corresponding author : Min Soo Lee
E-mail : minslee@hanbat.ac.kr
Tel : +82-42-821-1577 Fax : +82-42-821-1665

운 초전도 이론이 요구되어져 왔다. 또 산화물 고온초전도체의 메카니즘 규명을 위한 중요한 문제 중의 하나는 산화물 고온초전도체의 에너지 간격(gap) 2Δ 와 임계온도 T_c 와의 관계이다. 많은 실험결과 대부분의 산화물 고온초전도체의 $2\Delta/k_B T_c^{zero}$ 는 6~8의 값을 갖고 있음이 알려져 있다.¹³⁾ 이 값은 BCS 이론에 의해 계산한 값 3.5와 비교해 보면 상당히 큰 값이다. 따라서 산화물 고온초전도체에 불순물을 치환하거나 산소를 도핑 함에 따른 에너지 간격 2Δ 와 임계온도 T_c 의 변화에 대한 연구는 초전도 메카니즘을 이해하는데 중요하다.

본 연구에서는 비교적 간단한 장치로 복잡한 조성비의 막을 성장시키는데 용이하며, 열평형에 가까운 상태에서 막을 성장할 수 있는 LPE (Liquid Phase Epitaxial)법을 이용하여, Bi계 2212상의 Cu 위치에 Ni를 치환한 $Bi_2Sr_2Ca(Cu_{1-x}Ni_x)_2O_{8+\delta}$ 막(film)을 성장시켜 초전도특성을 조사하였다. 또한, break junction법을 이용한 터널링 분광측정을 통하여 Ni 치환에 따른 에너지 간격, 2Δ 의 변화와 초전도 특성과의 관계를 조사하였다.

2. 실험방법

기본재료는 고상반응법(solid-state reaction)과 같은 방법으로 이루어지며, 순도가 99.99%인 Bi_2O_3 , $SrCO_3$, $CaCO_3$, NiO, CuO 분말을 출발원료로 기본구조식 $Bi_2Sr_2Ca(Cu_{1-x}Ni_x)_2O_{8+\delta}$ 가 되도록 칭량한 후 잘 혼합한다. 잘 혼합된 시료를 전기로에 넣어, 공기 중에서 830°C, 12시간 1차 하소한다. 소결된 시료를 flux로서 KCl(99%)을 사용하여 $Bi_2Sr_2Ca(Cu_{1-x}Ni_x)_2O_{8+\delta} : KCl = 1 : 7$ 이 되도록 칭량한 후 다시 잘 혼합한다. 이렇게 혼합된 기본재료를 알루미늄 용기 안에 넣어 LPE용 전기로에서 1080~1130°C의 온도로 4~6시간 유지시켜 충분히 용해되도록 한다. 그 후 이 용액(melting solution)의 온도를 960~970°C까지 1°C/min의 비율로 천천히 내린 후 이 온도에서 2시간 정도 안정을 위해 유지시킨다. 이 안정된 용액 속으로 MgO(100)기판을 서서히 회전시키면서 넣어 기판 위에 막을 성장시켜, 최종적으로 공기 중에서 860~870°C, 5시간 열처리(annealing)하였다. 성장된 막의 결정구조는 x-선 회절법을 이용하여 조사하였다. 이때 사용한 x-선 회절 장치는 Rigaku, RINT-1100(Japan)을 사용하였다. 이때 측정조건은 tube voltage 30 kV, current 14 mA이었으며 사용한 타겟은 Cu이며, 산란각(2θ)은 3°에서 63°까지 측정하였다. x-선 결과를 이용하여 코헨(Cohen)의 방법에 의해 격자상수를 계산하였다. 초전도 특성은 통상의 직류 4단자법에 의한 전기저항의 온도의존성 측정을 통하여 알아보았다. 전극은 In을 이용하여 Au-선을 접착시켜 사용하였다. 또한, 터널링 측정은 break junction법에 의해 초전도-절연체-초전도(S-I-S)접합을 형성하여 준입자의 터널링에 의한 터널링전류를 측정

하였다. Fig. 1에서와 같이 Au-선을 In으로 접착시켜 그 위에 galss epoxy 기판에 접착시켰다. break junction의 형성은 액체질소온도인 77 K에서, 측정은 액체헬륨온도인 4.2 K에서 측정하였다. 미소교류변조법에 의해 I 및 dI/dV 를 동시에 측정하였고, modulation bias는 1 mV, 1 kHz이며, 직류 bias는 -0.2 V에서 0.2 V까지 1 mV 간격으로 측정하였다.

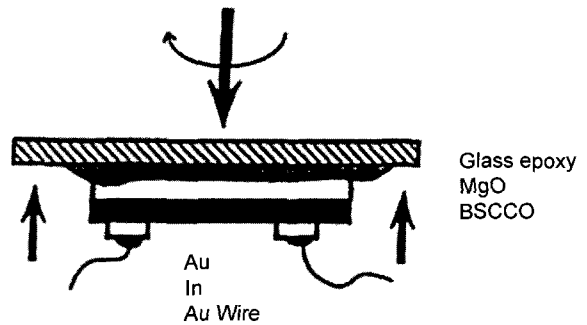


Fig. 1. Schemes of sample bonding.

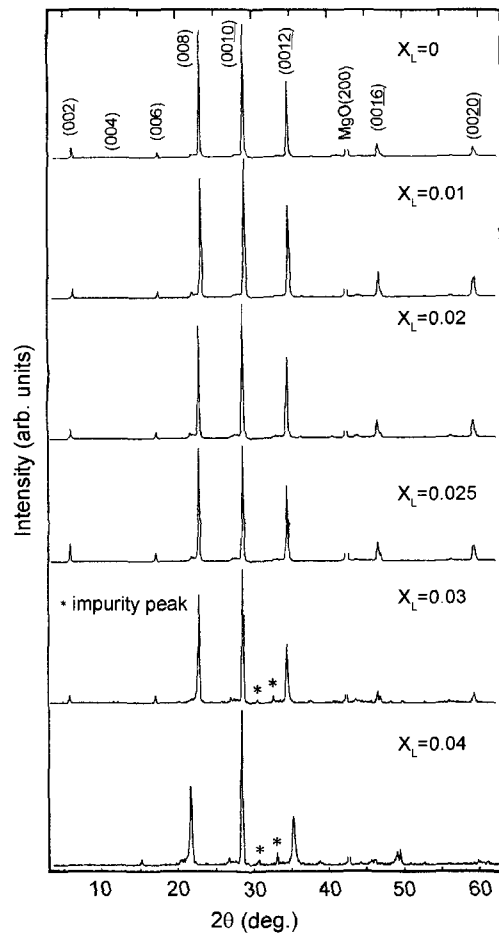


Fig. 2. The x-ray diffraction patterns of $Bi_2Sr_2Ca(Cu_{1-x}Ni_x)_2O_{8+\delta}$ films by LPE with various Ni concentration x_L in the solution (* denote impurity peaks).

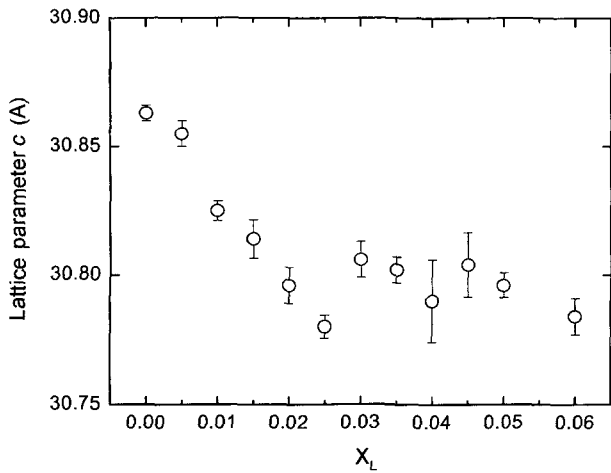


Fig. 3. The dependence of lattice constant c , obtained from Fig. 2, on the various Ni concentrations x_L in the solution.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 $\text{MgO}(100)$ 기판 위에 LPE 법에 의해 성장시킨 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{O}_{8+\delta}$ 막들의 결정구조를 알아보기 위해, 용액 속의 Ni 치환량 x_L 의 변화에 따른 x-선 회절상을 조사한 결과이다. Ni 치환량이 $0 \leq x_L \leq 0.025$ 인 영역에서 모든 피크는 c -축으로 강하게 배향되어 있으며, 전형적인 80 K 상(phase)의 피크들을 나타내고 있었다. 그러나, Ni 치환량이 $x_L > 0.03$ 영역에서는 불순물 피크가 나타남을 알 수 있었다. 따라서 Cu site에 Ni를 치환하였을 때 80 K 단일상(single phase)의 고용한계는 $0 \leq x_L \leq 0.025$ 영역임을 알 수 있었다.

Fig. 3은 용액 속의 Ni 치환량 x_L 의 변화에 따른 x-선 회절상을 조사한 결과로부터 계산된 c -축의 길이를 나타내고 있다. 80 K 단일상의 고용한계 $0 \leq x_L \leq 0.025$ 영역에서는 용액 속의 Ni 조성비(x_L)의 증가에 따라 c -축의 길이가 거의 직선적으로 감소하는 경향을 보이고 있으며, $x_L > 0.025$ 영역에서는 불규칙적인 값을 나타내고 있었다. 이는 Fig. 2에서, Cu 위치에 Ni가 치환되어지는 80 K 상의 고용한계가 $0 \leq x_L \leq 0.025$ 영역이기 때문에, 막 안에 불순물상이 형성되어져 $x_L > 0.025$ 영역 밖에서는 c -축의 길이가 불규칙해지는 것이라 생각되어진다.

Fig. 4는 용액 속의 Ni 치환량 x_L 의 변화에 따른 임계온도 T_c^{zero} 의 변화를 나타내고 있다. Ni 치환량 $x_L=0$ 에서, T_c^{zero} 는 78.8 K를 나타내었으며 x_L 이 증가됨에 따라 T_c^{zero} 는 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 80 K 단일상의 고용한계인 $0 \leq x_L \leq 0.025$ 영역에서는 임계온도 T_c^{zero} 는 거의 직선적으로 감소하는 경향을 보였으나, 불순물 피크가 나타나는 $x_L > 0.025$ 영역부터는 T_c^{zero} 의 감소 비율이 작아지는 것을 알 수 있었다. 이런 결과들은 고상반응법에 의해 합성된 벌크(bulk)시료들과 같은 경향을 나타내고 있었다.¹⁰⁾

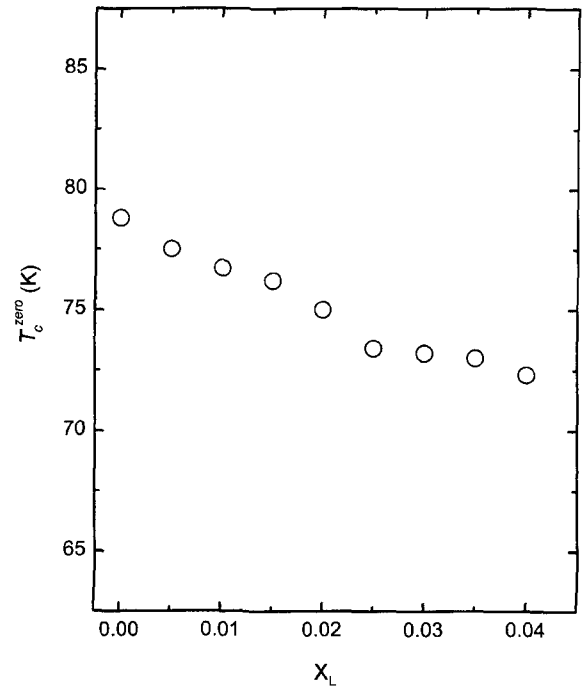


Fig. 4. The zero-resistance temperature T_c^{zero} of the films with various Ni concentrations x_L in the solution.

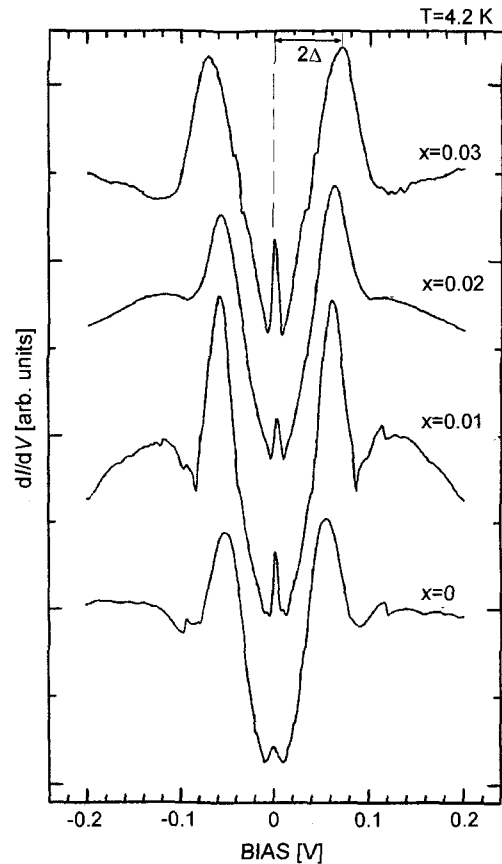


Fig. 5. The tunneling spectra of the films with various Ni concentrations x_L in the solution.

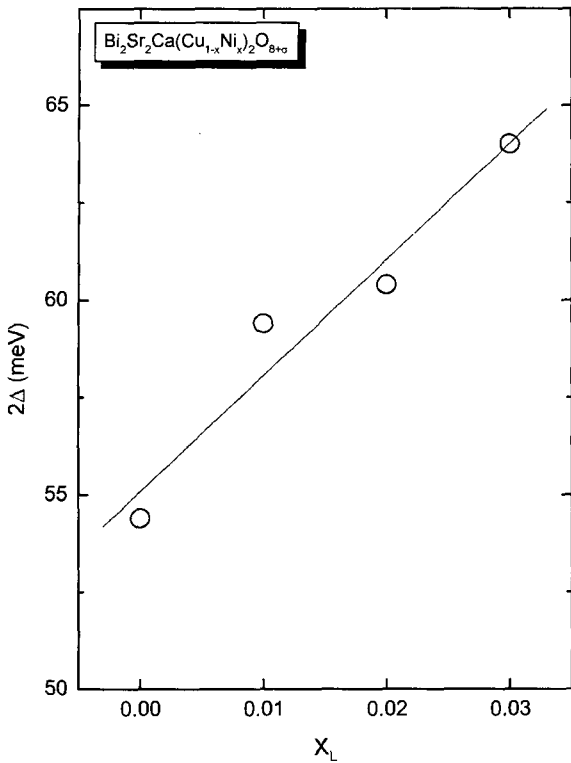


Fig. 6. The dependence of the energy gap 2Δ , obtained from Fig. 5, on the various Ni concentrations x_L in the solution.

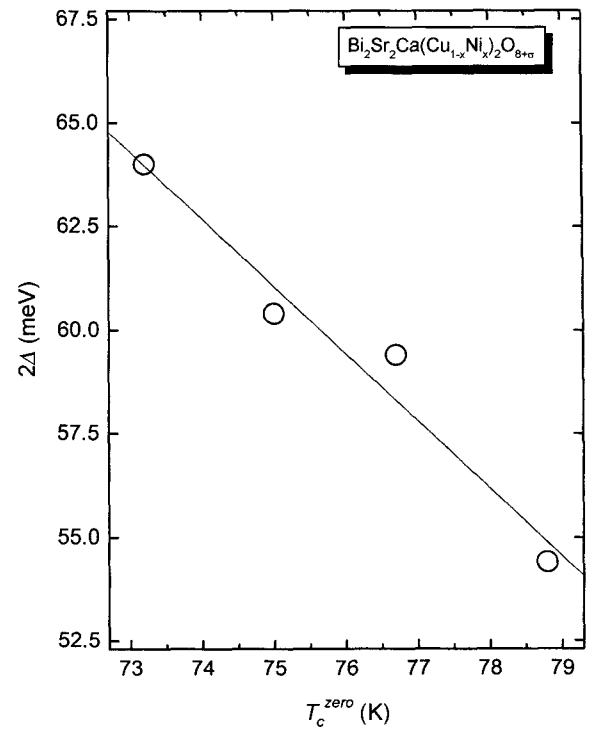


Fig. 7. The zero-resistance temperature T_c^{zero} dependence of the energy gap 2Δ .

Fig. 5는 용액 속의 Ni의 조성비 x_L 이 0.0, 0.01, 0.02, 0.03인 막(film)을 액체헬륨온도(4.2 K)에서 측정한 터널링 스펙트럼들을 나타내고 있다. 미분곡선(dI/dV)을 보면 zero bias 부분에서 피크가 나타나고 있는데, 이 피크는 J. Hartge¹³⁾ 등에 의하면 자기장을 c -축에 평행하게 가해주는 경우 최대전류는 거의 변화되지 않고, 자기장을 c -축에 수직하게 가해주는 경우에는, 최대전류가 서서히 작아지게 되어 조셉슨 전류와 같은 경향을 나타낸다고 보고하였다. 따라서 미분곡선(dI/dV)에서 zero bias 부분의 피크는 조셉슨 전류에 의한 것이라 생각할 수 있다.

Fig. 6은 용액 속의 Ni의 조성비 x_L 과 Fig. 5의 미분곡선(dI/dV)에서 계산되어진 에너지 간격 2Δ 와의 관계를 나타내고 있다. 에너지 간격은 Fig. 5의 터널링 스펙트럼에서 피크와 피크 사이가 STM(SIN) 접합에서는 2Δ 가 되며, break junction (SIS)에서는 4Δ 가 된다.¹⁴⁾ 따라서, 본 실험에서는 Fig. 5의 터널링 스펙트럼에서 피크와 피크사이 간격의 반을 2Δ 로 측정하였다. Ni 치환량 $x_L=0$ 에서, 에너지 간격 2Δ 는 54.4 meV이었으며, 용액 속의 Ni의 조성비 x_L 의 증가에 따라 에너지 간격 2Δ 는 거의 직선적으로 증가하는 경향을 보이고 있었다. 에너지 간격 2Δ 의 크기가 커지면 임계온도 T_c^{zero} 는 감소하게 되는 결과를 보일 것이라 생각할 수 있는데, Fig. 7의 결과를 보면, 에너지

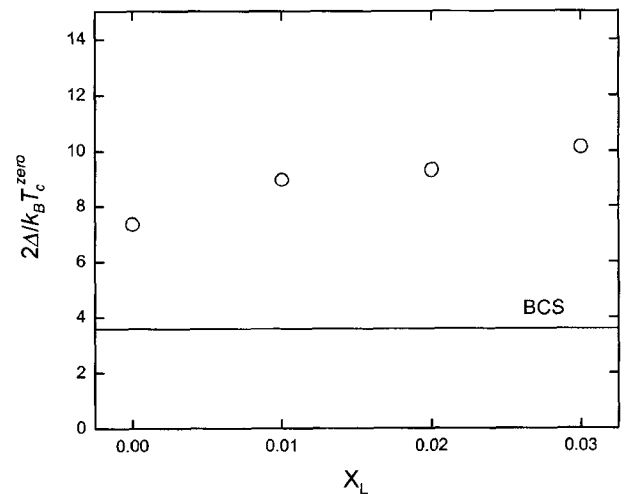


Fig. 8. The $2\Delta/k_B T_c^{zero}$ of the films with various Ni concentrations x_L in the solution.

간격 2Δ 의 크기가 증가함에 따라 임계온도 T_c^{zero} 도 거의 직선적으로 감소함을 알 수 있었다.

Fig. 7은 임계온도 T_c^{zero} 와 에너지 간격 2Δ 와의 관계를 나타내고 있다. 임계온도 T_c^{zero} 의 증가에 따라 에너지 간격 2Δ 는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이런 결과는 H. Hancotte¹²⁾ 등이 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 단결정에 Ni와 Zn을 치환하였을 때 에너지 간격 2Δ 이 증가된다는 실험결과와 같은 경향을 나타내고 있다.

Fig. 8은 용액 속의 Ni의 조성비 x_L 과 $2\Delta/k_B T_c^{zero}$ 와의 관계를 나타내고 있다. 용액 속의 Ni의 조성비 x_L 의 증가에 따라 $2\Delta/k_B T_c^{zero}$ 값은 증가하는 경향을 보이고 있다. BCS 이론으로부터 계산된 $2\Delta/k_B T_c^{zero}$ 의 값은 3.52이나 LPE 법에 의해 성장된 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{O}_{8+\delta}$ 막의 $2\Delta/k_B T_c^{zero}$ 값은 7.36~10.14로 BCS 이론에 의해 계산된 값보다, 훨씬 큰 값을 나타내고 있었다. 따라서 산화물 초전도체는 BCS 이론이 아닌 다른 초전도 발현형태가 있으리라 생각할 수 있다. 또한, 용액 속의 Ni의 조성비 x_L 의 증가에 따라 에너지 간격 2Δ 의 크기가 커지는 경향을 알 수 있었다. 즉, 에너지 간격 2Δ 의 크기가 커지면 임계온도 T_c^{zero} 는 감소하게 되는데, Fig. 7의 결과는 이와 같은 사실을 잘 나타내고 있었다. 따라서, Bi계 2212 상에 있어서 임계온도 T_c 의 감소는 에너지 간격 2Δ 의 증가와 밀접한 관계가 있다고 볼 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 LPE(Liquid Phase Epitaxial)법을 이용하여 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{O}_{8+\delta}$ 막을 성장시켜 초전도 특성을 알아보고, break junction법을 이용한 터널링 분광측정을 통하여 Ni 치환에 따른 에너지 간격의 변화와 T_c^{zero} 값의 관계를 조사하였다.

1. LPE법으로 성장시킨 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{O}_{8+\delta}$ 막은 c -축으로 강하게 배향 되었고 전형적인 80 K 상의 피크를 나타내고 있었다.

2. 용액 속의 Ni 조성비 x_L 의 증가에 따라 임계온도 T_c^{zero} 는 서서히 감소하였고, c -축의 격자상수도 감소하는 경향을 보이고 있었다.

3. 터널링 분광 측정결과 용액 속의 Ni 조성비(x_L)의 증가에 따라 에너지 간격 2Δ 의 크기가 증가함을 알 수 있었다. 또한, 에너지 간격 2Δ 가 증가함에 따라, 임계온도 T_c^{zero} 는 감소되는 경향을 나타내었다. 따라서, 임계온도 T_c^{zero} 의 감소와 에너지 간격 2Δ 의 증가가 밀접한 관계가 있다고 생각되어진다.

4. LPE 법에 의해 성장된 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{O}_{8+\delta}$ 막의 $2\Delta/k_B T_c^{zero}$ 값은 BCS 이론으로 계산된 값 3.52 보다 훨씬 큰 7.36~10.14 값을 나타내고 있었다.

REFERENCES

- J. G. Bednorz and K. A. Muller, "Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System," *Z. Phys. B*, **64** [2] 189-93 (1986).
- N. Nucker, J. C. Fuggle, P. J. Durham, and W. M. Temmerman, "Evidence for Holes on Oxygen Sites in the High- T_c Superconductors $\text{La}_{2-x}\text{SrCuO}_4$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$," *Phys. Rev.*, **B 37** 5158-63 (1988).
- J. B. Torrance, Y. Tokura, A. I. Nazzari, A. Bezinge, T. C. Huang, and S. S. P. Parkin, "Anomalous Disappearance of High- T_c Superconductivity at High Hole Concentration in Metallic $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$," *Phys. Rev. Lett.*, **61** 1127-30 (1988).
- W. I. F. David, W. T. A. Harrison, J. M. F. Gunn, O. Moze, K. Zang, and J. D. Grace, "Structure and Crystal Chemistry of High- T_c Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$," *Nature*, **327** 310-12 (1987).
- J. M. Tranquada, S. M. Heald, A. R. M. Bough, and M. Suenaga, "X-ray Absorption Studies of $\text{La}_{2-x}(\text{Ba,Sr})_x\text{CuO}_4$ Superconductors," *Phys. Rev.*, **B 35** 7187-90 (1987).
- 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).
- 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-L664 (1988).
- 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** 4316-26 (1989).
- K. Uchinokura, T. Yabe, S. Takebayashi, M. Hase, and A. Maeda, "Effect of Substitution of 3d Metals for Cu in $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})_3\text{Cu}_2\text{O}_y$," *Physica C*, **162-164** 981-82 (1989).
- A. Maseda, T. Yabe, S. Takebayash, M. Hase, and K. Uchinokura, "Substitution of 3d Metals for Cu in $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})_3\text{Cu}_2\text{O}_y$," *Phys. Rev.*, **B 41** 4112-17 (1990).
- J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, "Theory of Superconductivity," *Phys. Rev.*, **108** 1175-1204 (1957).
- H. Hancotte, R. Deltour, D. N. Davydov, A. G. M. Jansen, and P. Wyder, "Superconducting Order Parameter in Partially Substituted $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ Single Crystals as Measured by the Tunneling Effect," *Phys. Rev.*, **B 55** 3410-13 (1997).
- J. Hartge, L. Forro, D. Mandrus, M. C. Martin, C. Kendziora, and L. Mihaly, "Tunneling and Infrared Spectroscopy on High T_c Superconductors," *J. Phys. Chem. Solids*, **54** 1359-68 (1993).
- R. S. Gonnelli, G. A. Ummarino, and V. A. Stepano, "Tunneling Spectroscopy in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ Single Crystals Break Junctions: Reproducible Determination of the Eliashber and Role of the Breakdown of Migdal's Theorem," *Physica C*, **282-287** 1473-74 (1997).