

불소화된 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 초전도체의 구조적, 전기적 성질에 관한 연구

논문
9-4-10

A Study on the Structural and Electric Properties of Fluorinated $YBa_2Cu_3O_{7-y}$

김재욱*, 김채옥**

(Jae-Wook Kim, Chae-Ok Kim)

Abstract

The structural and electric properties of $Y_{1-x}YbF_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ and 0.6) have been investigated by using XRD(X-ray diffraction), TMA(thermomechanical analysis), NMR(nuclear magnetic resonance) analysis and four probe method. $Y_{1-x}YbF_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ samples were prepared by conventional solid-state reaction method using Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO and YbF_3 power. TMA and high temperature XRD results shows that orthorhombic to tetragonal phase transition occurs in the unfluorinated 1-2-3 sample while the phase change is not observed in the fluorinated 1-2-3 samples. Superconducting transition temperature(T_c) increases with increasing YbF_3 content ; T_c of the sample reaching maximum of 102K for $x=0.3$, and then decreases with further increasing YbF_3 content. The structural analysis and T_c results shows that the fluorine doping stabilize the orthorhombic phase, together with the increase in T_c .

Key Words(중요용어) : Phase Transition(상전이), Fluorinated Sample(불소화된 시료), Transition Temperature T_c (전이온도)

1. 서 론

1986년 La-Ba-Cu-O계 산화물에서 전이온도 T_c 가 30K인 초전도체가 Bednorz와 Müller 등¹⁾에 의해 발견되고, 뒤이어 1987년 93K의 임계온도를 가지는 Y-Ba-Cu-O계 산화물 고온초전도체가 Chu등²⁾에 의하여 개발됨으로써 초전도체에 대한 연구는 전 세계적으로 관심을 불러 일으키게 되었다. 이 물질의 단일상의 조성식은 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 라고 보고된 바 있으며³⁾, Y이온 위치에 희토류 이온들을 치환시키는 연구가 꾸준히 진행되어 왔지만 전이온도 T_c 를 향상시키지는 못했다.⁴⁾ 고온 초전도체

$YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 를 활성화하는데 있어서 가장 큰 문제점은 전이온도 T_c 가 낮고 임계전류밀도가 자기장과 온도에 민감하며, 열처리 과정시 나타나는 산소의 결핍으로 인하여 사방정계(orthorhombic)-정방정계(tetragonal) 상전이 현상이 나타나기 때문에 구조적으로 불안정한 특성을 갖고 있다는 것이다.

한편 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 에 불소가 주입되면 전이온도 T_c^{om} 가 155K⁵⁾, 148.5K⁶⁾까지 향상되었음이 보고된 바 있고 불소가 주입된 초전도체의 구조는 1-2-3상의 사방정계 구조와 동일하다고 밝혀진 바 있다.⁷⁾

본 연구에서는 불소이온이 주입되는 경우 이들이 산소위치에 들어가서 산소의 결핍을 막아 준다면 구조적인 안정과 전이온도 T_c 의 향상을 가져올 수 있다고 본다. 그래서 지금까지 불소화물 형태로써 제작된바 없는 YbF_3 형태로써 치환된 고온 초전도체 $Y_{1-x}YbF_xBa_2Cu_3O_{7-y}$

* : 만도기계(주) 중앙연구소

** : 한양대학교 자연과학대학 물리학과

접수일자 : 1995년 7월 22일

심사완료 : 1996년 2월 10일

시료를 제작하여 구조적, 전기적 성질에 대하여 연구하였다. 상온, 고온 XRD(x-ray diffraction)와 TMA(thermomechanical analysis) 실험으로부터 불소 주입에 따른 초전도체의 결정구조와 상전이 현상을 관찰하였으며, 불소화물 농도에 따른 전이온도 T_c 의 변화에 대하여 알아보았다. 또한 NMR(nuclear magnetic resonance) 실험으로부터 불소이온이 특성 향상에 영향을 미치는지 알아보았다.

2. 실험 방법

2-1. 시료 제작

실험에서 사용된 시료들은 보통 사용되는 고상반응법(solid state reaction method)으로 제조하였다. 우선 분말상태로 순도가 각각 99.99%인 Y_2O_3 , YbF_3 와 $BaCO_3$ 및 CuO 의 조성비를 1:2:3의 비율로 평량하여 혼합한다. 이 혼합된 시료를 마노 막자사발에 넣고 에틸알코올을 혼합매체로 사용하여 분쇄한 후 200 mesh 채로 걸러 매우 고운분말을 얻었다. 이 분말에 P.V.A(polyvinyl alcohol) binder를 시료질량의 6wt%만큼 넣은 후 다시 잘 혼합하였다. 그 다음 이 시료를 오븐속에서 100 °C로 2시간 유지하여 binder내의 수분을 모두 증발시킨 후 $5 \times 10^3 \text{ kgf/cm}^2$ 의 압력으로 3분간 압축하여 직경 15 mm인 원판형으로 만들어 튜브형 전기로에서 하소(calcining)와 소결(sintering)을 하였다.

상온에서 전기로의 온도를 분당 5 °C의 비율로 930 °C까지 온도를 올리면서 열처리하고, 산소 분위기에서 930 °C(± 5 °C)의 온도로 14시간 열처리한 후 100 °C/h의 속도로 온도를 내리면서 800 °C(± 5 °C)와 700 °C(± 5 °C)에서 각각 3시간 그리고 500 °C(± 5 °C)에서 16시간 동안 열처리 후 다시 100 °C/h의 속도로 냉각시켜 200°C에서 quenching하였다. 모든 과정에서 산소의 양은 600 cc/min로 일정하게 흘러 주었다.

2-2. 물성 측정

상온에서 X-선 회절 분석기(Rigaku, Japan)를 사용하여 벌크시료들의 구조를 분석하였다. 이때 사용된 X-선은 파장 1.5404 Å의 $Cu-K_{\alpha 1}$ 의 복사선으로 Ni필터를 사용하였으며, 분당 5°의 주사속도로 2θ 값을 20°에서 80°까지

측정하였다. 고온 X-선 회절 실험은 400 °C, 500 °C 그리고 일반적으로 사방정 정방정 상전이 현상이 일어나는 것으로 알려진 700 °C 근처인 600 ~ 750 °C의 범위에서는 50 °C 간격으로 관찰하였으며, 680 °C에서도 관찰하였다. 이때 시료의 온도 증가 속도는 10°C/min의 비율로 하였고, X-선 측정은 시료의 온도가 원하는 온도에 도달한 후 10분이 경과된 다음 측정하였다. 주사속도는 분당 2°로 하였으며, 2θ 값을 20°에서 60°까지 측정하였다. 열기계분석(TMA) 실험은 dilatometer (Rikagu, PTC-10A)를 사용하여 수행하였으며, 시편은 원통형으로 성형하였다. Dilatometer에 부착된 전기로에 표준시편(Al_2O_3)과 측정할 시편을 나란히 지지대에 올려놓고 온도를 상온에서 910 °C까지 분당 10°로 올린 다음 910 °C에서 6시간 유지시켰다. 그 후 실내온도까지 분당 2°로 서냉시켰다. 모든 온도 구간에서 산소는 100cc/min로 흘러주었다. 온도에 따른 전기저항 측정은 4단자 방법으로 행하였고 핵자기공명(NMR) 실험은 FT-NMR 장치(Bruker MSL-200s)를 이용하여 Hahn echo 방법으로 수행하였다. 여기에서 사용한 자석은 초전도 자석으로 4.7T의 정적인 자기장을 가지며, 변조 자기장은 대략 10 gauss 정도이다.

3. 실험결과 및 검토

$Y_{1-x}YbF_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$)계의 X-선 회절 무늬 변화를 Fig. 1에 나타내었다. $Y_{1-x}YbF_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ 계에 대한 결과는 $x=0.0\sim 0.4$ 인 범위의 시료들에서 이미 알려져 있는 Y계 1-2-3 phase³⁾과 같은 사방정 구조를 나타내고 있으며, 불순물 상(impurity phase)은 거의 발견되지 않았다. (013)과 (110) peak, (006)과 (200) peak 그리고 (116)과 (213) peak들의 상대적인 위치로부터 판단하면 $x=0.0\sim 0.4$ 범위인 모든 시료가 사방정계(orthorhombic) 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 치환량이 0.5인 시료에서는 불순물상들 즉 $BaCuO_2$, BaF_2 , CuO 등이 존재하지만 사방정계구조를 이루었으나 치환량이 0.6인 시료는 일부분의 정방정계(tetragonal)를 갖는 다중 불순물계를 형성하고 있었다.

Fig. 2는 고온 초전도 $Y_{0.9}YbF_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 의 고온 X-선 회절 무늬 변화이다. 이 결

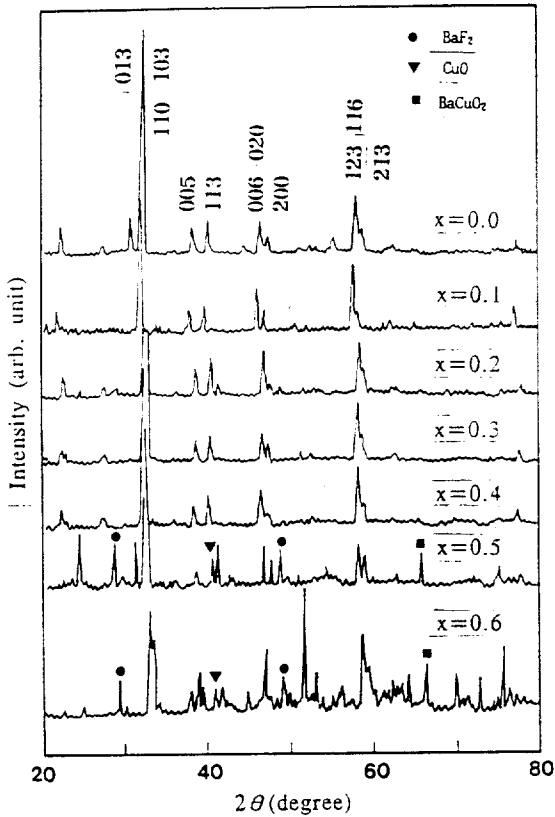


그림 1. $Y_{1-x}YbF_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ 계의 X-선 회절 무늬 변화.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $Y_{1-x}YbF_xBa_2Cu_3O_{7-y}$.

과에서 보면 상온에서 750°C까지의 온도범위에서 X-선 회절 무늬는 모두 사방정계 구조를 이루었다. X-선 회절 무늬 peak중 상전이와 관련된 (103)과 (110)면, (006)과 (200)면 peak 그리고 (116)과 (213)면의 peak의 변화는 상온과 고온에서 변화가 없음을 알 수 있었다. 이것은 이미 알려져 있는 1-2-3 phase 초전도체가 고온에서 상전이 현상이 나타난다는 사실¹⁹⁾과 다른 결과이다. 또한 온도에 따른 X-선 회절 peak들로부터 program을 이용하여 계산된 격자상수의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 격자상수 a, b, c의 값은 400°C에서 680°C로 올라갈때 증가하였고 680°C에서 700°C로 올라가면서 감소하였으며 700°C 이상에서는 다시 증가하였다. 불소가 주입된 시료의 경우에는 700°C 이상에서 격자상수 a와 b가 일치하지 않았다. 이와 같은 결과로부터 Y-Ba-Cu-O 계에 불소가 주입됨에 따라 상전이가 일어나지 않고 사방정으로 안정되

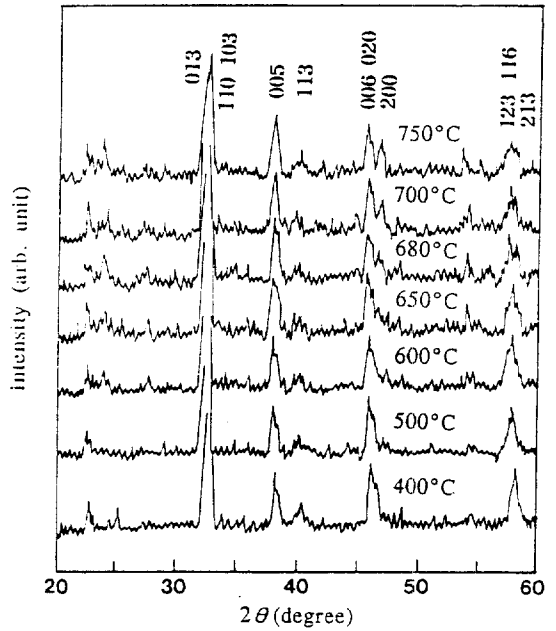


그림 2. 열처리 온도에 따른 $Y_{0.9}YbF_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 계의 X-선 회절 무늬 변화.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $Y_{0.9}YbF_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ samples annealed at various temperatures.

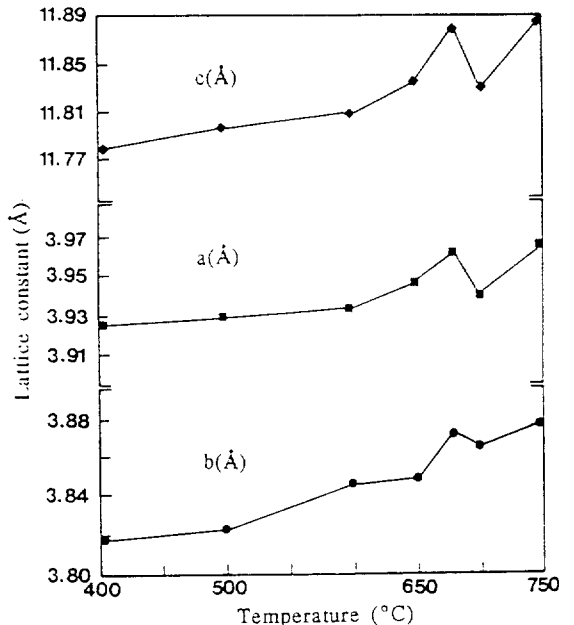


그림 3. 열처리 온도에 따른 $Y_{0.9}YbF_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 계의 격자상수 변화.

Fig. 3. Lattice constants of $Y_{0.9}YbF_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ as a function of annealing temperature.

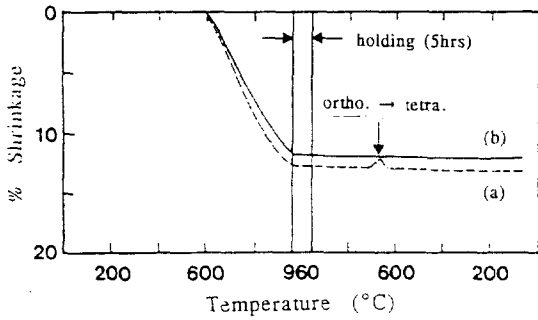


그림 4. 상전이 현상을 관찰하기 위한 Dilatometric 곡선.
(a) $YBa_2Cu_3O_{7-y}$
(b) $Y_{0.6}YbF_{0.4}Ba_2Cu_3O_{7-y}$

Fig. 4. Dilatometric curves showing the phase transition
(a) $YBa_2Cu_3O_{7-y}$
(b) $Y_{0.6}YbF_{0.4}Ba_2Cu_3O_{7-y}$

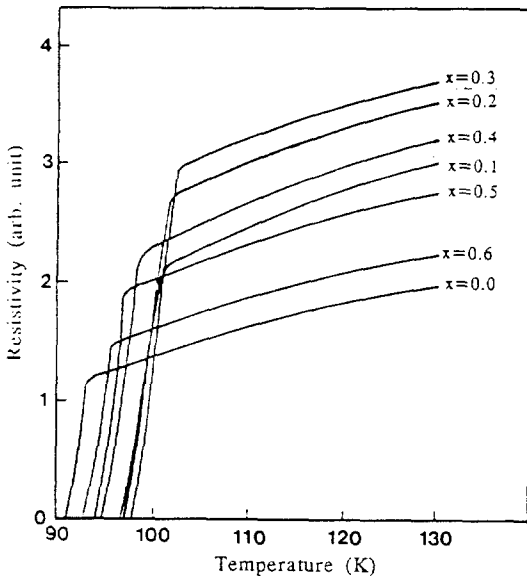


그림 5. 온도에 따른 $Y_{1-x}Yb_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ 계의 저항 특성 곡선.

Fig. 5. Electrical resistivity versus temperature for each YbF_3 content x in $Y_{1-x}Yb_xBa_2Cu_3O_{7-y}$.

어 있음을 알 수 있었다.

Fig. 4는 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 와 $Y_{0.6}YbF_{0.4}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 의 상전이 현상을 관찰하기 위한 dilatometric곡선이다. 이 곡선들은 모두 100cc/min의 산소 분위기속에서 동일한 조건으로 측

정하여 얻은 것이다. 불소가 주입되지 않은 경우의 곡선에서는 온도를 상승시켰다가 최대 온도에서 유지시킨 후 slow cooling하는 동안에 680°C에서 bump가 나타났다. 이것은 초전도체의 결정구조가 사방정 - 정방정 상전이가 나타나는 것이다. 이것은 고온 XRD실험에서 온도를 상승시켜가면서 측정하였을때 700°C에서 상전이 일어나는 결과와 잘 일치한다. 상전이 현상이 열처리 과정에서 나타나는 것은 시료의 불안정성을 나타내주고 있는 것이다. 그러나 불소가 주입된 시료에서도 위와같이 동일한 조건으로 열처리를 하였는데 고온 XRD나 TMA실험에서 이러한 상전이 현상이 나타나지 않았다. 이것은 불소가 주입됨으로서 열처리 과정시 산소의 결핍으로 나타나는 상전이 현상을 불소가 산소의 위치에 들어가서 이러한 현상을 막는 것으로 사료된다.

$Y_{1-x}Yb_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ 의 온도대 비저항과의 관계는 Fig. 5에 나타내었다. 전이온도 T_c^{on} 의 범위는 93~102 K이었으며, T_c^{off} 는 91~98 K 범위에 있었다. 저항이 90%에서 10%의 값을 가지는 점으로 정의된 전이폭 ΔT_c 는 2.6 ~ 4 K 범위에 있었으며, 이상의 저항 곡선으로부터 구한 값들을 Table 1에 나타내었다. 이 저항 측정으로 부터 1-2-3 phase에 불소화물 형태로 치환된 경우 전이온도 T_c 는 123 phase인 경우와 123 phase에 희토류 자성이온들이 치환된 시료들¹⁰⁾보다 높았다. 그리고 불소화물 (YbF_3)형태로 치환되어 주입된 시료의 경우 $x=0.3$ 인 경우까지는 T_c 가 점차 증가하다가 치환양이 더 증가함에 따라 점차 감소함을 볼 수가 있었다. BCS 이론에 의하면 전이온도 T_c 는 Fermi 준위에서 전자상태밀도 $N(E_F)$ 의 적절한 형태로서 표현된다.¹¹⁾

표 1. $Y_{1-x}Yb_xBa_2Cu_3F_yO_y$ 계의 전기저항 측정 값.

Table 1. Values of electric resistivity measurement of $Y_{1-x}Yb_xBa_2Cu_3F_yO_y$.

Sample(x)	T_c^{on}	T_c^{mid}	T_c^{off}	ΔT_c
0.0	93	92.5	91	2
0.1	101	99	97	4
0.2	100.4	99.4	97.3	3.1
0.3	102	100.2	98	4
0.4	98	96.8	95	3
0.5	97	95.6	94.4	2.6
0.6	96	94.7	93	3

$$T_c \approx \exp[-1/N(E_F)]$$

위 식에 의하면 전자상태밀도 $N(E_F)$ 의 증가는 전이온도 T_c 증가와 관계있다. 산소의 원자가가 -2가이고 불소가 -1가임을 고려하여 볼때 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 의 산소 위치에 불소가 들어가서 전자상태밀도 $N(E_F)$ 를 증가¹²⁾시킨 것으로 사료되며, 또한 이 때문에 전이온도 T_c 가 향상되는 것으로 사료된다.

Fig. 6은 FWHM이 70 kHz인 $Y_{0.7}YbF_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 의 ^{19}F NMR 신호로서 폭이 넓은 가우시안 형태의 스펙트럼을 이루고 있다. 이 스펙트럼은 실온에서 비동질성을 제거할 수 있는 Hahn echo방법에 의해서 90° 펄스를 가한 다음 τ 시간 후 180° 펄스를 가하고 τ 시간 후 decay되는 것을 Fourier 변환을 하여 얻은 것으로서 반복시간은 300 sec이었다. 고체 ^{19}F 핵자기공명 실험에서 $Y_{0.7}YbF_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 인 경우 초전도체 구조내에서 불소 peak는 188.6 MHz에서 나타났다.

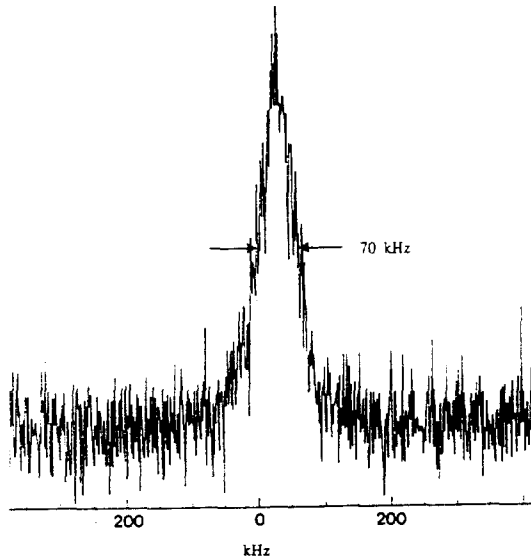


그림 6. $Y_{0.7}YbF_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 계의 ^{19}F NMR 스펙트럼.

Fig. 6. ^{19}F NMR spectra of the $Y_{0.7}YbF_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$.

4. 결 론

고온 초전도체 $Y_{1-x}YbF_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$)의 시료들을 제

조하여 상온, 고온 X-선 회절 실험, TMA 실험, 전이온도 T_c 및 핵자기공명 실험을 수행하였다. 상온 XRD 실험에서 $x=0.0\sim 0.4$ 범위의 시료에서는 모두 사방정계 구조를 이루었으며, 고온 XRD 실험에서 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 인 경우는 700°C 이상에서 정방정계로의 상전이 현상이 나타났으나, $Y_{0.9}YbF_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 의 시료는 700°C 이상에서도 상전이 현상이 나타나지 않았고 상온과 마찬가지로 고온에서도 사방정계 구조를 이루었다. TMA 실험에서 1-2-3 phase의 시료는 680°C 근방에서 상전이 현상이 나타났으나, 불소가 주입된 시료의 경우는 상전이 현상이 나타나지 않았다. 전이온도 T_c 에서 불소화물 형태로 치환된 시료의 경우 $x=0.3$ 까지는 T_c 가 점차 증가하다가 그 이상 농도에서는 서서히 감소하였으며, T_c^{on} 은 98 ~ 102K 범위에 있었다. 고체 ^{19}F 핵자기 공명 실험에서 $Y_{0.7}YbF_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 인 경우 초전도체 구조내에서 불소 peak는 188.6 MHz에서 나타났다.

참 고 문 헌

1. J.G.Bednorz and K.A.Müller, Z.Phys., **B64**, 189(1986).
2. M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Horr, R.L.Meng, L.Gao, Z.L.Hunag, Q.Wang and C.W.Chu, Phys. Rev. Lett., **58**, 908(1987).
3. S.Tsurumi, T.Iwata and M.Hikita, Jpn. J. Appl. Phys., **26**, L1865(1987)
4. J.D.Jorgensen, et al, Phys. Rev., **B36**, 3608(1987).
5. P.H.Hor, R.L.Meng, Y.Q.Wang, L.Gao, Z.J.Huang and J.Bechtold, Phys. Rev. Lett., **58**, 1891(1987).
6. F.S.Ravazi, F.P.Koffberg and B.Mitrovic, Phys. Rev., **B35**, 5323(1987).
7. A.C.Rose-Innes and E.H.Rhoderick, Introduction to Superconductivity, pp.199, Pergamon Press (1980).
8. R.Z.Cava et al, Phys. Rev. Lett., **58**, 1676(1987).
9. B.K.Park, K.H.Lee, B.H.Park, H.J.Shin, C.H.Lee, S.I.Lee and K.J.Kwon, J. Kor. New.

Phys., 28, 50(1988).
 10. C.O.Kim, E.H.Kim, J.W.Kim and H. K. Na, Kor. J. Mater. Res., 2, 197(1992).

11. F.Herman, R.V.Kasowski and W.Y.Hen, Phys.Rev., B36, 6904(1987).
 12. G.J.Hyland, Jpn.J.Appl.Phys., 27, L598 (1988).

저자소개



김재욱

1962년 4월 15일생. 1985년 2월 명지대학교 물리학과 졸업. 1987년 2월 한양대학교 물리학과(석사). 1993년 2월 동 대학교 물리학과(박사). 1993년 1월 1994년 4월 대우전자(주) 회전기연구소 선임 연구소. 1994년 4월-현재 만도기계(주) 중앙연구소 선임연구원. 1996년 3월-현재

한라공업전문대학 전자과 전임교수.



김재욱

1943년 2월 11일생. 1966년 2월 한양대학교 물리학과 졸업. 1973년 2월 한양대학교 대학원 물리학과 졸업(석사). 1981년 2월 동 대학교 대학원 물리학과(이학 박사). 1981년 현재 동 대학교 자연과학 대학 물리학과 교수. 1995년 3월-현재 동 대학교 기초과학 연구소장.

■ 1996년도 6월호의 기술해설 제목과 저자는 다음과 같으니 많은 참고 바랍니다.

題	目	著 者	및 所 屬
유리 집적 광 센서		김종현 (광운대학교)	형창희 (광운대학교)
화합물 반도체 센서의 특성 및 연구 동향		김남영 (광운대학교)	차준희 (광운대학교)