

## 고온초전도체 $Y_{1-x}Sm_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ 의 자기적 성질 연구

김채옥 · 김재욱 · 김의훈 · 나훈균\*

한양대학교 물리학과  
\*기초과학 지원센터

A Study on the Magnetic Properties of High  $T_c$  Superconductor  $Y_{1-x}Sm_xBa_2Cu_3O_{7-y}$

Chae-Ok Kim, Jae-Wook Kim, Eui-Hoon Kim and Hoon-Kyun Na\*

Dept. of Physics, Hanyang University, Seoul 133-791

\*Korea Basic Science Center, Seoul Daechi-Dong 966-5

**요약** 고온 초전도체  $Y_{1-x}Sm_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ )의 시료들을 제조하여 온도에 따른 자기 모멘트를 측정하였다. 또한 자화율과 자기 임계전류밀도 값은 30K의 온도에서 자기 이력 곡선으로부터 구하였다. 자화율 측정 결과로부터 고온 초전도상의 양이 14.7~49.1% 범위에 있었으며, 임계전류밀도의 값은  $10^3 \sim 10^4 A/cm^2$  범위에 있었다. 그리고 침투깊이는 간섭성 길이보다 대략 90배 정도 큼을 알 수 있었다.

**Abstract** The temperature dependence of the magnetic moment was determined for the system of high  $T_c$  superconductor  $Y_{1-x}Sm_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  with  $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  and  $1.0$ . Also the magnetic susceptibility and the magnetic critical current density were measured from the magnetic hysteresis loops obtained at 30 K. From the results of the magnetic susceptibility measurements, the high  $T_c$  phase were ranged from 14.7 to 49.1%. The values of the magnetic critical current densities were in the range of  $10^3 \sim 10^4 A/cm^2$ . The penetration depth was approximately ninety times larger than the coherence length.

### I. 서 론

Chu등<sup>1)</sup>이 세라믹인 Y-Ba-Cu-O계 산화물 초전도체의 전이온도  $T_c$ 가 90K 이상이 된다고 보고하였으며, Tsurumi등<sup>2)</sup>에 의해 이 물질의 단일상의 조성식이  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 이라고 보고되었다. 또한 Y대신에 여러가지 희토류 원소들이 대치되는 경우에 있어서 동일한 구조인 산소 결핍형 perovskite임이 알려진 후, 산소의 이탈에 의해 직방정계에서 정방정계로 바뀌면서 초전도성을 잃어버리게 된다는 사실이 일련의 중성자 회절실험<sup>3)</sup>에 의해서 확인되었다.

고전적 초전도체와는 달리 90K 초전도체인  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ (YBCO)는 Y대신 다른 희토류 원소로 치환되는 경우에 있어서 Pr, Ce, Tm, Tb를 제외한 시료에 있어서는 초전도성을 잃지않고 그대로 유지되며, 이온반경이 큰 희토류 이온으로 대치되었을 때에는 전이온도  $T_c$ 가

높아진다<sup>4)</sup>. 이러한 점들로 인하여 고온초전도체의 물성 연구는 그 응용가능성 때문에 현재까지 활발히 진행되고 있다. 고온초전도체의 물성중 특히 자기적 성질은 대체적으로 제2종 초전체의 특성을 따르나 특유의 ceramic구조상 나타난다고 보여지는 zero field cooling 시의 자화율 차이의 관찰, magnetization의 비가역선의 발견<sup>5)</sup>등은 종전의 저온초전도체에서는 관찰되지 않았던 새로운 현상이다. 또한 Type-II 초전도체에  $H_{c1}$  이상의 외부자장이 가해지면 magnetic flux들이 초전도체속으로 침투하여 mixed state가 된다. 이 침투한 flux들은 열에너지를 받거나 전류가 흐르면, 초전도체내에서 이동하여 초전도 상태를 파괴시킨다. 그러나 초전도체의 구조적 결함이나 불순물들이 존재하여 flux들의 pinning center 역할을 하게 되면 flux들은 자유로이 움직이기 어렵게 된다. 이러한 pinning center가 많고 적음은 magnetic hysteresis loop에서 trap된

flux들에 의한 잔류자화의 크기로서 알수 있으며, 이러한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그리고 응용면에 있어서 중요한 요인 중의 하나인 임계전류밀도에 대한 연구도 역시 연구 대상이 되고 있다<sup>6)</sup>.

본 연구에서는 Y이온보다 이온반경이 큰 Sm이온이 치환된  $Y_{1-x}Sm_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ 를 제작하여 자기이력 곡선으로부터 자화율, 반자성 정도 그리고 자기 임계전류밀도( $J_c$ )등을 구하였으며, 또한 침투깊이와 간섭성 길이등 자기적 변수를 구하였다.

## II. 실험방법

실험에서 사용된 시료들은 보통 사용되는 고상반응법(solid state reaction method)에 의해 만들어졌다. 우선 분말상태로 순도가 각각 99.9%인  $Y_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $BaCO_3$ 와  $CuO$ 를 조성비로 평량하여 혼합한다. 이 혼합된 시료를 마노막자사발에 넣고 에틸알코올을 혼합매체로 사용하여 분쇄한 후  $5 \times 10^3 \text{kgf/cm}^2$ 의 압력으로 3분간 압축하여 직경 1.5mm인 원판형으로 성형 제작하였다.

열시차 분석결과 835°C와 935°C에서 흡열 peak가 나타났다. 여기서 825°C는  $CO_2$ 분해에 의한 것이고 925°C는 용융에 의한 것이다. 따라서 소결시 시편을 각 흡열 peak근방에서 온도를 일정시간 유지시켰다. 930°C까지 시간당 150°C로 온도를 올려 열처리하고, 산소 분위기에서 930°C( $\pm 5^\circ\text{C}$ )의 온도로 14시간 열처리한 후 100°C/h의 속도로 온도를 내려 830°C( $\pm 5^\circ\text{C}$ )에서 2시간, 500°C( $\pm 5^\circ\text{C}$ )에서 6시간 동안 열처리 후 다시 100°C/h의 속도로 냉각시켜 200°C에서 quenching하였다. 모든 과정에서 산소의 양은 600cc/min로 일정하게 흘러 주었다. 합성된 시료에 대한 온도에 따른 자기 모우먼트의 변화는 SQUID magnetometer(Quantum Design, MPMS)를 사용하여 측정하였고, ZFC(zero field cooling)상태에서 온도를 30K까지 내린 후 10 Oe의 자기장을 가해주고 온도를 올리면서 측정하였다. 자화율은 초전도체의 거동을 정확히 알아보기 위해서 30K의 온도에서 분말을 사용하여 측정하였다. 또한 자기 임계전류밀도  $J_c$ 는 30K온도에서 자기장을 1.6T까지 변화시켜 가면서 측정 한 자기이력곡선으로부터 Bean의

임계상태 모델을 이용하여 구했다.

## III. 결과 및 고찰

그림 1은  $Y_{1-x}Sm_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ 의 온도에 따른 자기 모우먼트의 변화를 보여준다. 곡선들은 자기장을 가하지 않은(ZFC: zero field cooling)상태에서 온도를 30K까지 내린 후 10 Oe의 자기장을 가해주고 온도를 올리면서

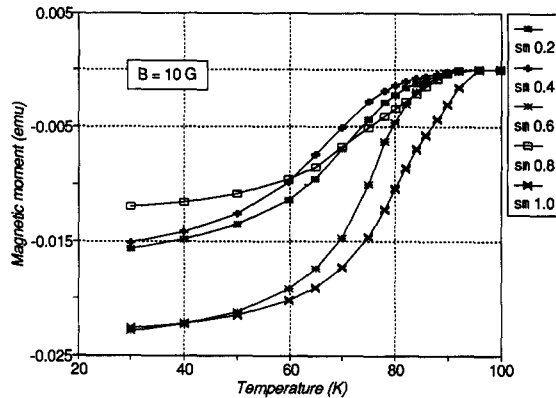


Fig. 1. Magnetic moment of  $Y_{1-x}Sm_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  as a function of the temperature at 10 Oe.

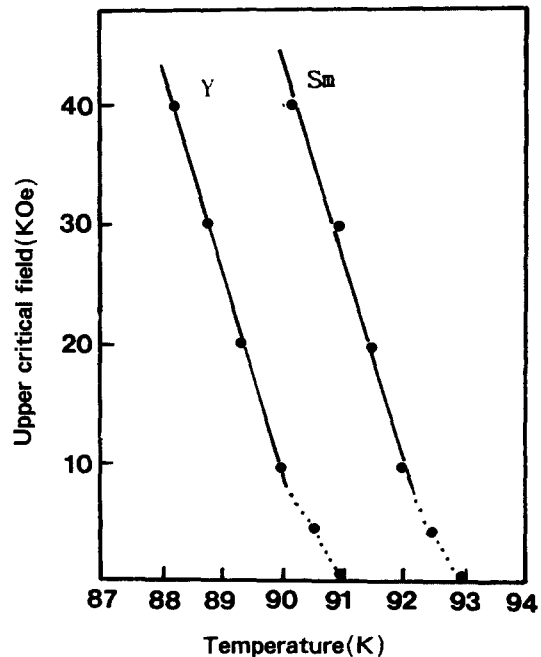


Fig. 2. Temperature dependence of the upper critical field for  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$  and  $Sm_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ .

측정한 결과이다. 이로부터 얻은 전이온도  $T_c$ 는 치환양의 변화에 따라 90~92K 범위에 있음을 알 수 있었다. 그림 2는 온도에 따른 높은 임계자기장( $H_{c2}$ )을 보여주고 있다. 여기서 구한 온도에 따른  $H_{c2}$ 의 기울기는  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 와  $Sm_1Ba_2Cu_2O_{7-y}$ 인 시료에서 각각  $-16.7\text{K/Oe}$ 와  $-15\text{K/Oe}$ 이었으며, 이로부터 0(영)K에서의  $H_{c2}$ 를  $WHH^{7)}$  공식을 이용하여 구했다. 또한 이러한 결과들을 이용하여 침투 깊이, 간섭성 길이 그리고 Landau-Ginzburg 변수 등을 구하였는데, 다음과 같은 간단한 관계식으로 나타내어진다<sup>9)</sup>.

$$H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2} = \frac{4\pi\lambda^2 H_c^2}{\Phi_0} = \sqrt{2} \kappa H_c$$

위 식에서  $\lambda$ 는 침투 깊이(penetration depth),

$\xi$ 는 간섭성 길이(coherence length),  $\kappa$ 는 Landau-Ginzburg변수, 그리고  $\Phi_0$ 는 자속양자(fluxoid quantum)이며 이 값은  $2.07 \times 10^{-7} \text{ gauss-cm}^2$ 이다. 보통 열역학적 방법으로 자기 이력곡선으로 부터 임계자기장  $H_c$ 를 추정해 볼 수 있는데 다음과 같이 나타낼 수 있다<sup>9)</sup>.

$$H_c = (2\chi_s^{-1} \int_0^{H_{c2}} M dH)^{1/2}$$

$M$ 은 자기장  $H_{c1}$ 에서의 magnetization이고  $\chi_s$ 는 낮은 자기장에서 측정된 초기 자화율을 나타낸다. 표 1에는 이러한 관계식으로 부터 구한 자기적 변수들을 나타냈으며, 이 값들은 이미 보고된 논문과 잘 일치한다<sup>10)</sup>. 침투깊이가 간섭성 길이보다 대략 90배정도 큼을 알 수 있었다. 이것은 type II 초전도체가 갖고 있는 특징이다.

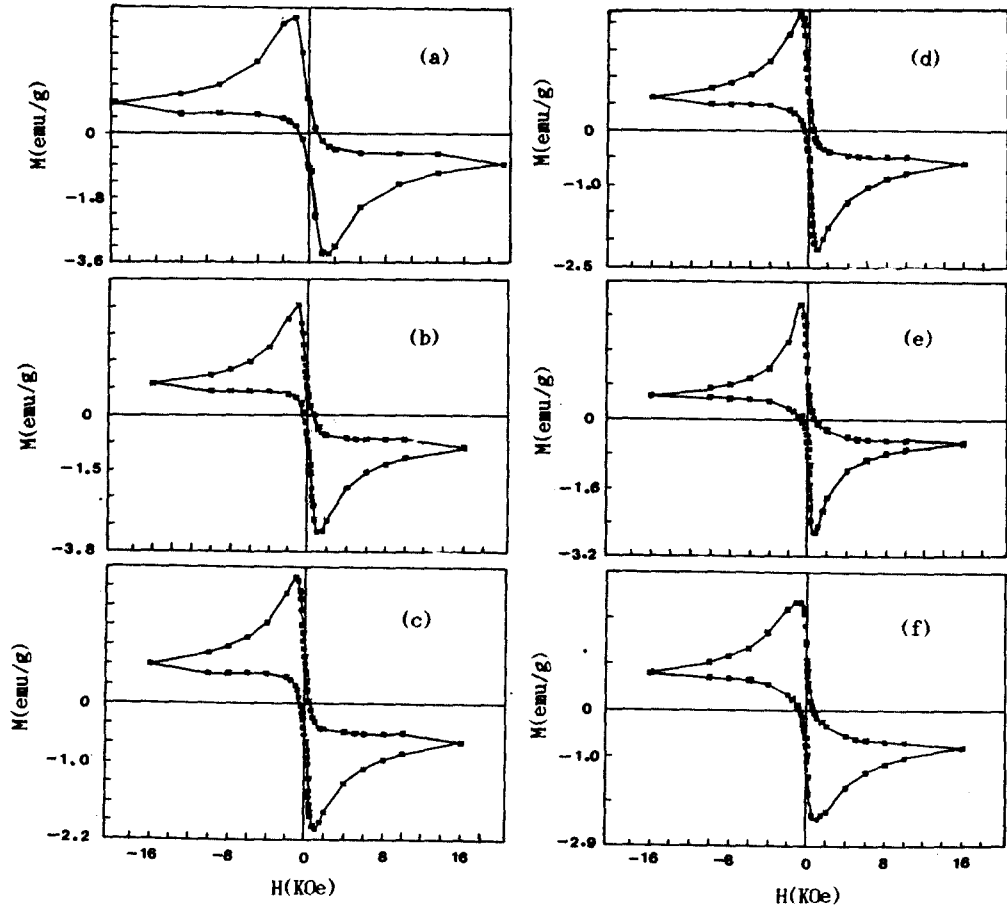


Fig. 3. Magnetic hysteresis curves at 30K up to the maximum external field of 16 kOe for  $Y_{1-x}Sm_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ , ((a)  $X=0.0$ , (b)  $X=0.2$ , (c)  $X=0.4$ , (d)  $X=0.6$ , (e)  $X=0.8$ , (f)  $X=1.0$ ).

Table 1. Values of the experimentally determined superconducting properties and derived GL-parameters for  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$  and  $Sm_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ .

SE	$H_{c1}$ (Oe)	$T_c$ (K)	$H_{c2}$ (KOe)	$-(dH_{c2}/dT)_{T_c}$ (KOe)	$H_c$ (KOe)	GL $\xi$ (A)	GL $\lambda$ (A)	GL $\kappa$
Y	750	91	1050	16.7	8.4	17	1577	88.4
Sm	260	93	960	15	6.9	18	1830	98.2

그림 3은  $\pm 1.6$  T의 자기장 영역에서의 자기이력 곡선으로 flux pinning에 의한 irreversible한 특성을 잘 보여주고 있다. 이 곡선의 선형적인 구간이 끝나는 지점의 자기장을  $H_{c1}$ 으로 가정하였을 때<sup>11)</sup> 구한  $H_{c1}$ 은 치환량의 변화에 따라 260~825 Oe범위에 있었고, 반자성적인 자화율은  $-0.03907 \sim -0.01170$  emu/cm<sup>3</sup> · Oe범위에 있었다.  $-4\pi M/H$ 에 의해서 결정되는 고온 초전도상의 양은 완전 반자성으로 부터 기대되는 양의 14.7~49.1% 범위에 있었다. 이상의 값들은 표 2에 나타내었다. Table 2. Magnetic parameters in  $Y_{1-x}Sm_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ .

X	$H_{c1}$ (Oe)	-M (emu/g)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	$-x$ (emu/cm <sup>3</sup> Oe)	% $\chi_{p,d}$
0.0	750	3.44	3.90	0.018	22.5
0.2	825	2.74	3.89	0.013	16.2
0.4	651	1.87	4.08	0.012	14.7
0.6	607	2.05	4.33	0.015	18.4
0.8	499	2.36	4.54	0.021	26.9
1.0	260	2.08	4.89	0.039	49.1

$H_{c2}$  이하의 자기장에서 자기이력 곡선은 magnetic ordering으로 인한 초전도성의 공존과 초전도 clusters의 flux trapping을 나타낸다. 초전도 glass모델에서는 Josephson 결합으로 약하게 연결된 이웃 grain들 사이의 균일하지 않은 위상의 차이로 인해, 외부자기장이 가해지면 frustration이 발생하게 된다. 따라서 이것은 spin glass와 유사한 특성으로 낮은 온도에서 irreversible한 자화율로 인한 초전도 system을 설명할 수 있다고 Müller 등<sup>12)</sup>에 의해서 제안되었다. Bean에 의해, 제시된 임계상태 모델을 이용하여 임계전류밀도  $J_c$ 를 얻을 수 있는데, 다음과 같은 간략한 식을 따른다<sup>13)</sup>.

$$J_c = -30\Delta M/d$$

위 식에서 d는 시료내에 형성된 grain들의 평균크기이며, 본 연구에서는 주사전자현미경으로 부터 전체 grain을 평균한 값이고,  $\Delta M$ 은 자화폭이다. 그리고 각 시료들의 grain크기는 다음과 같다. Sm이 치환되지 않은 시료의 경우 grain의 크기는 1.34 $\mu$ m이고, X=0.2는 1.79 $\mu$ m이며 X=0.4는 2.69 $\mu$ m이다. 한편 X=0.6, X=0.8 그리고 X=1.0인 시료들은 각각 1.72 $\mu$ m, 3.3 $\mu$ m 그리고 3.1 $\mu$ m이었다. grain의 크기가 조금 큰 X=0.4, X=0.8 그리고 X=1.0인 시료들의  $J_c$ 값은 다른 시료들에 비해서 조금 낮았다. 이것은 grain의 크기가 큰 반면에 상대적으로 자화폭이 작기 때문에 나타난 것이다.

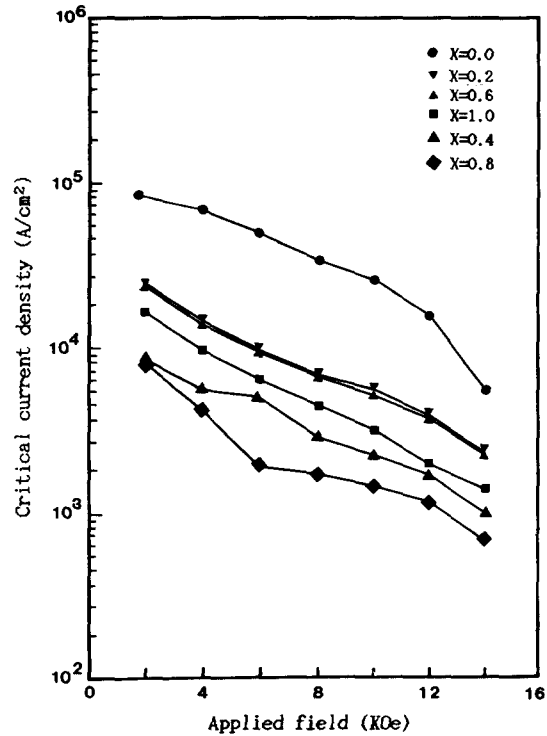


Fig. 4. Field dependence of the critical current densities at 30K for  $Y_{1-x}Sm_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ .

Bean모델에 의해서 구한 자기 임계전류밀도는 그림 4에 나타내었으며, 외부자기장이 증가함에 따라 자기 임계전류밀도는 감소하였고,  $10^3 \sim 10^4$  A/cm<sup>2</sup> 범위에서 변화하였다. Sm

의 함량에 따른 자기 임계전류밀도의 값들은 표 3에서 나타내었으며,  $J_c$ 는 자화폭과 grain들의 평균크기에 따라 변화함을 알 수 있었다<sup>14)</sup>.

Table 3. Field dependence of the critical current densities at 30K for  $Y_{1-x}Sm_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ .

Magnetic field H(KOe)	Sample : Critical current densities( $J_c$ )					
	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
2	60100	26500	9190	24540	9090	18290
4	30060	15150	5860	15170	4540	10700
6	22040	10240	5420	9700	2060	6950
8	19040	7440	3170	7430	1890	5080
10	13020	6020	2430	5490	1600	3500
12	8010	4090	1830	4060	1280	2130
14	4010	2360	1070	2250	750	1490

#### IV. 결 론

고온 초전도체  $Y_{1-x}Sm_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ )의 시료들은 고상반응법으로 제조하였고, 이 시료들의 자기적 성질에 관하여 연구하였다. 자화 측정으로 부터 구한 전이온도  $T_c$ 는 치환양의 변화에 따라 90~92K 범위에 있음을 알았다. 30K의 온도에서 측정된 자화율 측정 결과로부터  $H_{c1}$ 은 260~825 Oe범위에 있었고, 반자성적인 자화율은  $-0.03907 \sim -0.01170 \text{ emu/cm}^3\text{Oe}$  범위에 있었으며, 반자성 정도는 14.7~49.1% 범위에 있었다. 높은 임계장  $H_{c2}$ 는  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 와  $SmBa_2Cu_3O_{7-y}$  시료에서 각각 1050 KOe와 960 KOe이었다. 또한 침투 깊이가 간섭성 길이보다 대략 90배 정도 크을 알 수 있었다. 자기 임계전류밀도 값의 범위는 치환양의 변화에 따라  $10^3 \sim 10^4 \text{ A/cm}^2$ 이었다.

#### 참 고 문 헌

1) M. K. Wu, J. R. Aushburn, C. J. Throng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett., 58, 908(1987).

2) S. Tsurumi, T. Iwata, Y. Tajima and M. Hikita, Jpn. J. Appl. Phys., 26, L1865 (1987).  
 3) J. D. Jorgensen, B. W. Veal, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree and W. K. Kwok, Phys. Rev., B36, 3608(1987).  
 4) M. B. Maple, Y. Dalichaouch, J. M. Ferreira, R. R. Hake, B. W. Lee, J. J. Neumeier, M. S. Torkachvili, K. N. Yang, H. Zhou, R. Geurtin and M. V. Kurc, Physica., 148B, 155(1987).  
 5) F. S. Ravazi, F. P. Koffyberg and B. Mitrovic, Phys. Rev., B35, 5323(1987).  
 6) A. C. Rose-Innes and E. H. Rhoderick, Introduction to Superconductivity, pp. 199, Pergamon Press(1980).  
 7) N. R. Wetharmer, E. Helfand and P. C. Hoherberg, Phys. Rev., 147, 275(1966).  
 8) M. K. Tinkham, Introduction to superconductivity, pp. 129, McGraw-Hill INC., Kogakusha(1975).  
 9) P. D. de Gennes, Superconductivity of metals and Alloys, pp. 52, W. A. Benjamin INC., New York(1966).  
 10) R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. van Dover, D. W. Murphy, s. Sunshine, T. Siegrist, J. P. Remeika, E. A. Rietman, S. Zahurak and G. P. Espinosa, Phys. Rev. Lett., 58, 1676(1987).  
 11) H. Kumakura, K. Togano, M. Fukutomi, M. Uehara, and K. T. achikawa, Jpn. J. Appl. Phys., 26, L655(1987).  
 12) K. A. Müller, M. Takashige and J. G. Beduorz, Phys. Ref. Lett., 58, 1143(1987).  
 13) C. P. Bean, Phys. Rev. Lett., 8, 250 (1962).  
 14) J. W. Ekin, A. I. Braglnski and A. J. Pauson, J. Appl. Phys., 62, 12(1987).