

고온 초전도체 $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Sn_xO_{7-y}$ 의 자기적 특성 연구

이성규, 이주일, 김문석, 유성초

충북대학교 물리학과

임우영, 백종성

고려대학교 물리학과

(1991년 8월 25일 받음)

고온초전도체 $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Sn_xO_{7-y}$ 에서 Cu 대신에 Sn 을 치환하면서 이들의 조성변화에 따른 자기적 특성을 vibrating sample magnetometer(VSM)와 torque magnetometer를 이용하여 측정하였다. Cu 대신에 Fe, Ni 등의 원소를 치환했을 때와는 달리 $x=0.36$ 까지 되어도 초전도 전이온도가 90 K 이상을 나타냄을 알 수 있었다. 온도와 외부자기장에 따른 자기 모우먼트 측정을 통하여 각 조성에 따른 lower critical field ($H_{c1}(T)$)과 upper critical field ($H_{c2}(T)$)를 측정하였다. 이 결과를 이용해 $H_{c1}(0)$ 과 $H_{c2}(0)$ 를 계산했으며, 간섭길이 (ξ_0), 침투깊이 (λ_0), Ginzburg-Landau 상수 κ 등을 얻을 수 있었으며, 시료의 flux pinning 효과도 확인할 수 있었다.

I. 서 론

YBCO 초전도체에 Cu 대신 Fe, Co, Al, Ni, Zn 등의 다른 원소를 치환하면 T_c 가 급격히 감소한다는 사실이 알려져 있다[1,2]. 즉 $YBa_2Cu_3M_xO_{7-y}$ 에서 M 대신 $x=0.06$ 로 Fe를 치환하면 T_c 가 약 72 K, Co는 70 K, Ni는 78 K 정도가 되며, Zn은 40 K 이며, Al 인 경우에는 $x=0.4$ 까지 치환량을 증가 시켜도 T_c 가 76 K 정도 까지만 감소한다. 이러한 T_c 의 감소는 치환원소가 Cu(1), Cu(2)의 어느 site에 많이 치환 되느냐에 좌우되기도 한다. $x=0.1$ 일때 Ni, Co 등은 Cu(2) site에 치환되고, Fe, Zn은 Cu(1), Cu(2) site에 모두 치환된다. 최근에는 치환량에 따라 $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-y}$ 에서 y의 값과 Cu(2)와 관련하여 많은 연구가 진행되고 있다[3,4]. 본 연구에서는 동일한 치환량에 따라 되도록 T_c 의 변화가 적은 원소들을 찾아서 연구하는 과정에서, 비교적 T_c 의 감소가 적은 Sn에 대해서 자기적 성질을 위시한 여러가지 물리적 성질들을 연구하였다. 즉 $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-y}$ 초전도 시료에서 Cu 대신 Sn 을 치환한 시료에 대해서 X-ray 회절 실험에 의하

여 구조변화를 관찰하였으며, 4단자법을 이용하여 전기 비저항의 변화를 조사하여 T_c 를 구하였으며, 시료진동형 자력계 (VSM; vibrating sample magnetometer)를 이용하여 온도에 따른 자기모우먼트의 변화로부터 T_c 를 측정하여, 전기저항의 측정으로부터 얻은 결과와 비교하였다. 또한 온도와 외부 자기장에 따른 자기모우먼트를 측정하여 lower critical field, H_{c1} 과 upper critical field, H_{c2} ,를 측정하여 이 값들로 부터 침투깊이(λ)와 간섭길이(ξ), Ginzberg-Landau 상수(κ)와 비열불연속 ($\Delta C/T_c$)등을 구하였고, 외부자기장을 증가시킬때와 감소시킬때의 자기모우먼트의 차이로부터 임계전류밀도(J_c)도 계산하였다. 또한 torque magnetometer를 이용하여 시료의 torque곡선으로부터 flux pinning의 효과를 관측하였다.

II. 실험

$Y_1Ba_2Cu_{3-x}Sn_xO_{7-y}$ ($x=0.00, 0.08, 0.16, 0.24, 0.36$)시료는 조성식에 따라 시약을 적당량 물비로 칭량하여 910 °C의 온도에서 두 차례의 하소(calcination)를 하여 약 2 ton/cm²의 압력으로 pelleting 하였다. 이를 930 °C의 온

* 본 연구는 1990년 과학기술처 특정 연구개발비 지원에 의해 수행되었음.

도에서 10 시간동안 소결(sintering) 한후 서냉하여 500 °C의 온도에서 산소분위기로 열처리(annealing)를 하였다. 이렇게 고상반응법으로 제작한 시료의 Sn의 치환량에 따른 초전도 전이온도의 변화를 알아 보기 위해 Lock-in amplifier(Stanford research systems. SR 510)를 이용한 4 단자법으로 전기 비저항을 측정하였다. 이때 reference signal 은 진동수가 100 kHz 인 10 mV의 교류 전류를 사용 하였다. 결정구조의 변화를 조사하기 위해 파장이 $\lambda = 1.541841 \text{ \AA}$ 인 Cu target 의 $K\alpha$ 선을 이용해 상온에서 Sn 이 0.00, 0.08, 0.16, 0.24 만큼 치환된 경우에 대하여 X-ray 회절실험을 하였다. 한편 자기적 성질을 알아보기 위해 시료 진동형 자력계(VSM; EG & G PARC VSM-155)를 이용하여 온도 79 K~120 K 사이의 영역과 외부 자기장 0 Oe~2000 Oe 사이에서의 자기 모우먼트를 측정 하였다. 또한 온도 77 K에서 외부자기장에 따른 torque 곡선을 직접 제작한 torque magnetometer를 사용하여 측정하였다.

III. 결과 및 논의

그림 1은 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 초전도체에 Cu 대신 Fe, Ni, Al, Sn 을 치환하여 제작한 시료로서 온도에 따른 자기 모우먼트의 변화 곡선을 보여준다. 여기서 Sn이 0.36 만큼 치환 되어도 T_c 가 90 K 이상으로 관측되어 이미 발표된¹⁾이던 원소보다도 T_c 의 감소가 작다는 것을 알 수 있다. 우리는 이 사실로부터 YBCO 초전도체에서 Cu 대신 Sn을 첨가하면 T_c 와 자기모우먼트의 미세조정이 가능하다는 것을 알 수 있었다. 치환원소의 종류에 따라서 T_c 의 감소와 자기모우먼트의 감소가 Sn, Al, Ni, Fe의 순으로 감소함을 알 수 있으며, 특히 자기모우먼트의 감소는 치환원소들의 자기적 특성(즉 diamagnetic, non-magnetic, ferromagnetic)으로 설명이 가능하리라 생각된다. 그림 2에서는 $YBa_2Cu_{3-x}Sn_xO_{7-y}$ 에서 Sn의 치환량을 점차 증가시키며 측정된 시료의 전기비저항 곡선을 보여 준다. Sn이 증가 할수록 저항곡선에 굴곡이 생겨 two phase 가 형성되어 가는것을 보여 준다. 이것은 Sn 이 불순물로 작용한다는 것을 암시하며, 이러한 결과는 그림 3에서 보이는 바와 같이 상온에서 행한 X-ray 회절실험에서도 잘 나타나고 있다. 그림 3 에서 볼 수 있듯이 Sn을 치환함으로써, 2θ 의 30° 와 55° 부근에서 second phase 가 나타나고 치환량이 증가 할수록 점점 크게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 Sn이 첨가됨에 따라 다른 phase 가 형성된다는 것을 의미하고 있다. 이렇게 형성

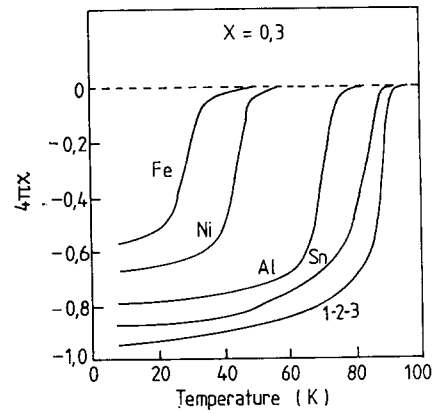


Fig. 1. Thermo-magnetization curves of $Y_1Ba_2Cu_{2.7}M_{0.3}O_{7-y}$ ($M=Fe, Ni, Al, Sn$) high- T_c superconductors.

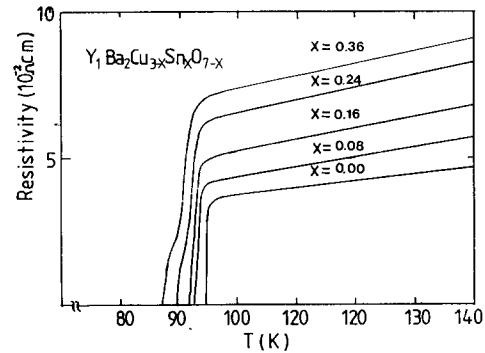


Fig. 2. Temperature dependence of electrical resistance of $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Sn_xO_{7-y}$ ($x=0.00, 0.08, 0.16, 0.24, 0.36$) high- T_c superconductors.

된 second phase 가 초전도체의 특성을 방해하는 불순물로 작용한다면 이는 Sn의 증가에 따른 반자기 모우먼트의 감소로 나타날 것이다. 따라서 이를 확인하기 위하여 외부자기장을 20 Oe로 고정시켜 놓고 온도를 79 K에서부터 120 K까지 증가 시키면서 자기모우먼트를 VSM으로 측정된 결과가 그림 4에 나타나 있다. 예측한 대로 Sn의 치환량이 증가할수록 반자기 모우먼트가 감소하는 현상이 나타나고 있다. 그림 5는 $x=0.16$ 치환시킨 시료를 자기장을 가하지 않은 상태에서 79 K까지 냉각 시킨뒤 (zero-field-cooling) 5 Oe의 비율로 외부자기장을 올리면

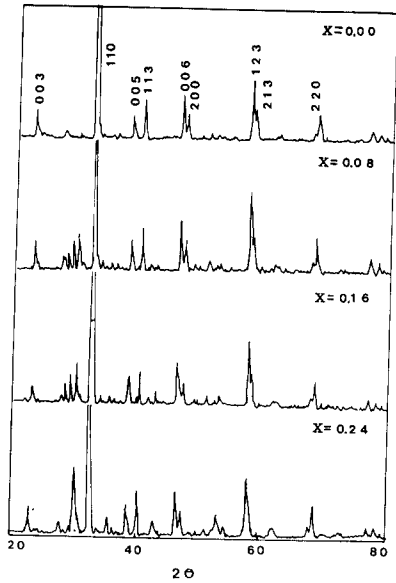


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Sn_xO_{7-y}$ ($x = 0.00, 0.16, 0.24$) high- T_c superconductors.

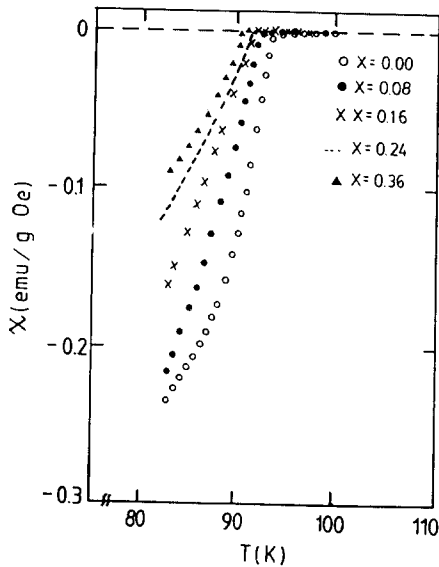


Fig. 4. Temperature dependence of magnetization of $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Sn_xO_{7-y}$ ($x = 0.00, 0.08, 0.16, 0.24, 0.36$) high- T_c superconductors.

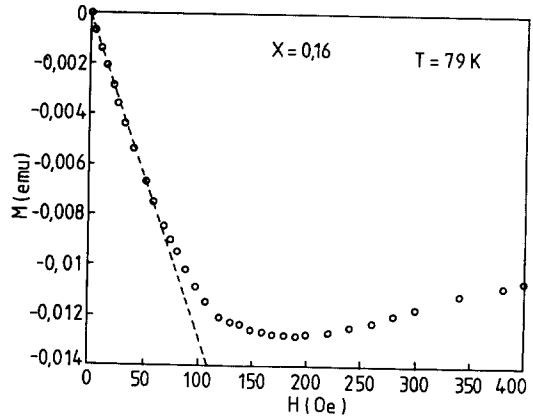


Fig. 5. Magnetization $M(H)$ as function of applied magnetic field up to 400 Oe at 79 K

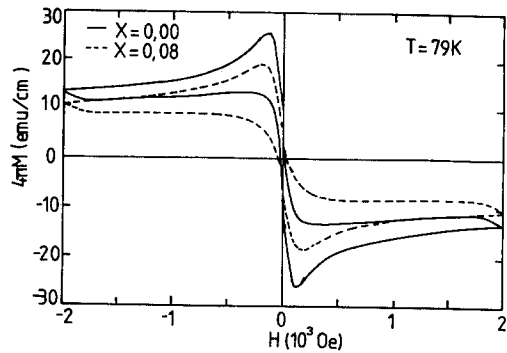


Fig. 6. Magnetic hysteresis for $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Sn_xO_{7-y}$ ($x = 0.00, 0.08$) high- T_c superconductors.

서 측정된 자기모우먼트 곡선을 보여준다. 이것으로부터 구한 자화곡선의 선형적인 구간, 즉 가역적인 구간의 최종점에 해당하는 외부자기장의 세기를 $H_{c1}(T)$ 로 잡고, 식⁶⁾

$$H_{c1}(T) = H_{c1}(0)[1 - (T/T_c)^2] \quad (1)$$

로부터 절대영도에서의 임계자기장 $H_{c1}(0)$ 를 구하였으며 Sn의 치환량에 따른 이러한 여러가지 값들은 표 1에 정리되어 있다. 그림 6은 YBCO 시료와 Sn을 0.16 치환시킨 시료에 대하여 온도를 79 K로 고정시키고 외부자기장을 ± 2000 Oe까지 변화시키면서 구한 자기 이력곡선을 보여준다. 이 그림 6로부터 J. Z. Sun, 등이⁷⁾ 사용한 식, $J_c = 10/4\pi (M^+ - M^-)/W$, 을 이용해 임계전류 밀도

Table 1. Several parameters of $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Sn_xO_{7-y}$ high- T_c superconductors

Sn content X	x=0.00	x=0.08	x=0.16	x=0.24	x=0.36
$T_{c,e}$ (onset)	95	93.5	92.6	92.4	91.2
$T_{c,m}$ (onset)	94.5	92.8	92.4	92	91
$H_{c1}(T)$ (Oe)	108	95	84	76	63
$H_{c1}(0)$ (Oe)	350	332	309	283	252
$J_c(H)$ (A/cm ²)	124.2	123	119	102	99
$H_{c2}(0)$ (Tesla)	119	101	97	90	86
$\xi(0)$ (Å)	18	17.7	17.3	16.6	16.2
$\lambda(0)$ (Å)	1422	1451	1522	1610	1506
κ_0	79	82	88	97	93

J_c 를 추정할 수 있었다. 여기서 M^+ 는 외부 자기장을 증가시킬때의 체적자화율이고 M^- 는 외부자기장을 감소시킬때의 체적자화율이며, W 는 시료의 두께이다. 치환량의 변화에 따른 결과 $H_{c1}(T)$ 와 $J_c(H)$ 는 Sn의 치환량에 따라 감소했고, 1-2.3 material 보다 작게 나타났다. 이러한 $J_c(H)$ 의 감소도 Sn에 의한 second phase의 결과로 설명할 수 있다. 그림 7은 $YBa_2Cu_{2.84}Sn_{0.16}O_{7-y}$ 초전도 시료에 대하여 영 자기장하에서 냉각 시킨뒤 외부 자기장을 12 kOe에서 18 kOe까지 증가 시키면서 구한 온도에 따른 자화 곡선을 보여준다. 여기서 온도가 T_c 이하로부터 15 K까지의 영역에서는, 자화곡선이 거의 선형적이라는 사실을 알수 있다. 이 선형적인 구간의 연장선과 자화율이 영이되는 연장선이 만나는 지점을 $T_c(H)$ 라 정의 한다면 이는 반자성이 나타나기 시작하는 온도 (onset)로 정의 할 수 있다. 이러한 관계를 이용해 x=0.16인 시료에 대하여 온도에 따른 upper critical field(H_{c2})를 그림 8에 나타내었는데 임계온도 근처를 제외하고 H_{c2} 의 온도 의존성은 거의 선형성을 나타낸다. 여기서 온도에 대한 H_{c2} 의 기울기 $[\partial H_{c2}/\partial T]_{T_c}$ 는 -1.71 Tesla/K였으며, Werthamer-Helfand-Hohenberg(WHH)의 공식[8]

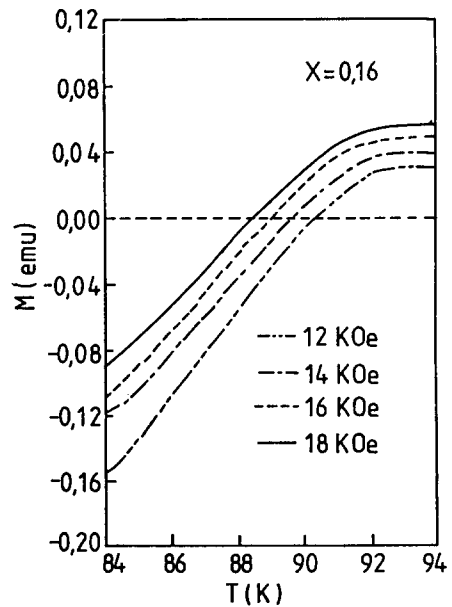


Fig. 7. Temperature dependence of magnetization $M(T)$ of $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Sn_xO_{7-y}$ high- T_c superconductor.

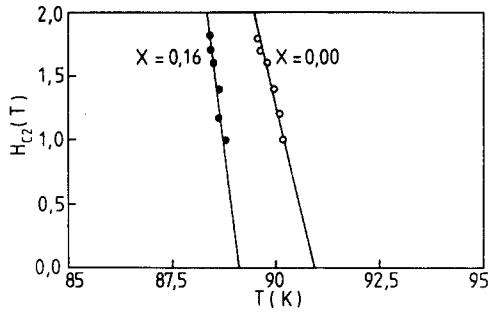


Fig. 8. Temperature dependence of the upper critical magnetic field $H_c(T)$ near T_c obtained from Fig. 7.

$$H_{c2}(0) = \left[0.7 \left(\frac{\partial H_{c2}}{\partial T} \right) \right]_{T_c} T_c \quad (2)$$

을 이용한 절대영도에서의 $H_{c2}(0)$ 의 계산값은 110 Tesla로 1-2-3 material의 $H_{c2}(0)$ 인 102 Tesla 보다 매우 크게 나타나고 있다. 한편 H_{c2} 와 간섭 길이 사이에는 다음과 같은 관계식이 성립한다[9].

$$H_{c2}(0) = \Phi_0 / (2\pi\xi^2) \quad (3)$$

이렇게 구한 절대영도에서의 가간섭길이 ξ_0 는 17.7Å로 금속 초전도체에 비해서 상당히 작은 값을 나타내며, 1-2-3 material의 가간섭 길이인 18Å과는 거의 같은 값을 가지지만 Sn이 많이 치환될수록 작아진다는 것은 공간적으로 초전도성이 나빠진다는 것을 말해주고 있다. 여기서 Φ_0 는 flux quantum 즉, $\Phi_0 = hc/2e = 2.07 \times 10^{-7}$ gauss·cm²이다.

다음의 관계식[10]

$$H_{c1}(0) = (\Phi_0 / l_n k) / (4\pi \lambda^2)$$

은 $H_{c1}(0)$ 과 k 를 연결 짓는데, k 는 간섭길이에 대한 침투깊이의 비로써, $k = \lambda / \xi$, 의 관계를 나타내는 무차원의 양인, Ginzburg-Landau parameter 이다[9]. 따라서

$$H_{c1}(0) / H_{c2}(0) = l_n k / (2k^2)$$

의 관계식을 이용해 구한 G-L parameter(k)은 88이었고, 절대영도에서의 침투깊이 (λ)는 1522Å이었다. 이 값은 1-2-3 material 이 갖는 1422Å보다 큰 값을 나타내는 데 이것은 Sn이 치환된 시료가 초전도성이 약해지는데 현상을 설명해 준다. 즉 불순물의 효과로 grain 사이가 더욱 약화되어 침투깊이가 길어진다는 사실을 알 수 있다. 한편 열 역학적 임계자장인 $H_c(0)$ 는 $H_{c2}(0)$ 와 다음의 상관관계[9]를 가지고 있다.

$$H_c(0) = H_{c2}(0) / \sqrt{2}k$$

여기서 구한 $H_c(0)$ 는 0.71 Tesla로 1-2-3 보다 작게 나타나고 있다. 즉 Sn이 불순물로 작용하기 때문에 Meissner effect가 상당히 감소하는 것으로 나타난다. 한편 T_c 에서의 초전도 상태와 정상 상태사이의 비열의 차이, 즉 비열 불연속은 자화측정으로부터 결정되는 상한 임계자장의 기울기를 사용하여 다음의 관계[10]를 이용해 구해질 수 있다.

$$\Delta C / T_c = \left[(1/8\pi k^2) \left(\frac{\partial H_{c2}}{\partial T} \right)^2 \right]_{T_c}$$

Sn이 0.16 만큼 치환된 시료의 경우 $\Delta C / T_c$ 는 약 6.3 mJ/mole K²의 값을 갖으며, Sn이 치환되지 않았을 때의 값인 5.8 mJ/mole K²와 큰 차이를 보인다. 즉 불순물이 치환될수록 비열점프가 증가된다는 사실을 알 수 있다.

그림 9는 외부 자기장이 4000 Oe이고, 온도가 77 K일때의 torque 곡선을 나타내는데, Sn의 치환량이 증가될수록 비가역적인 torque($\Delta \tau_{irr}$)가 감소하는 것은 pinning이 적게 된다는 것을 암시하고 있

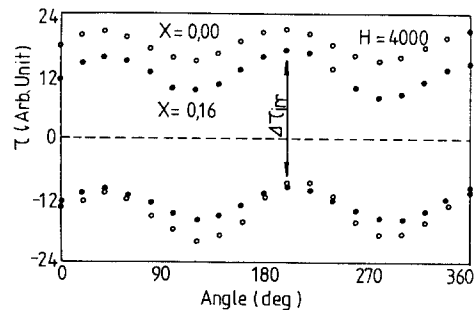


Fig. 9. Torque curves dependence of the FC and ZFC experiments in $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Sn_xO_{7-y}$ ($x=0.00, 0.16$) high- T_c superconductors at 77 K, For $H=4000$

다. 여기서 $\Delta \tau_{irr}$ 은 곡선의 peak to peak 값을 나타낸다. 그리고 이결과로부터 J_c 가 줄어든다는 사실을 말해 주고 있다[11]. 또한 시료가 회전될 때 torque 곡선이 shift 현상이 일어나는 것을 볼 수 있는데, 이것은 grain 사이의 weak-link에 의해서 나타나게 된다.

IV. 결론

YBCO 초전도체에 Cu 대신 Sn 치환시켰을때 치환량에 따라 초전도 전이온도가 감소하며 자기모우먼트도 감소한다. 그러나 치환물 Fe, Ni, Al 보다는 T_c 의 감소폭이 매우 적고 또한 자기적 성질의 변화가 미소하다는 사실을 알 수 있다. 즉 Sn이 Cu(2)site에 많은 영향을 주지 않으며, 또한 반자기 물질이므로 불순물로 작용을 해도 초전도성에 약한 영향만을 준다는 것을 알 수 있다. 초전도 전이온도의 감소폭과 자기적 변화가 다른 치환물에 비해 매우 적은 것으로 나타났는데, 이러한 특성을 이용해 YBCO 초전도체의 초전도 전이온도와 반자기적 특성을 미세하게 조정하는데 Sn이 사용될 수 있을 것으로 생각 된다. 치환량에 따라 G-L 상수가 증가하는 것은 flux가 급격히 침투하므로 H_{c2} 가 작아진 것이다. 그리고 grain-grain사이의 결합이 더욱 약해진다는 사실을 말해 준다. $\Delta \tau_{irr}$ 의 감소로부터 pinning이 감소한다는 사실을 알 수 있다.

참고문헌

- [1] Y. Oda, N. Kawaji, H. Fujita, H. Toyoda and K. Asayama, J. Phys. Soc. Jpn. **57**, 4079(1988)
- [2] D. Hechel, I. Nowik, E. R. Bauminger, and I. Felner, Phys. Rev. **B42**, 2166(1990)
- [3] M. G. Smith, R. D. Taylor and H. Oesterreicher, Phys. Rev. **B42**, 4202(1990)
- [4] G. Baumgärtel, P. J. Jensen, and K. H. Bennemann, Phys. Rev. **B42**, 288(1990)
- [5] Tan Yuen, C. L. Lin, J. E. Crow, G. N. Myer, R. E. Salomon, and P. Schlottmann, N. Bykovert and Warren N. Herman, Phys. Rev. **B37**, 3770(1988)
- [6] M. G. Alexander, Phys. Rev. B **38**, 9194(1988)
- [7] J.Z. Sun, D. J. Webb, M. Naito, K. Char, M. R. Hahn, J. W. P. Hsu, A. D. Kent, D. B. Mitzi, Phys. Rev. Lett. **58**, 1574(1987)
- [8] N. R. Werthamer, E. Helfand and P. C. Hohenberg, Phys. Rev. **147**, 295(1966)
- [9] M. Tinkham: *Intoduction to Superconductivity*. (McGraw-Hill, New York, 1975). Chap. 7.
- [10] *Superconductivity*, edited by R. D. Parks(Marcel Dekker, New York, 1979), Chap. 2.
- [11] I. Felner, B. Brosh, U. Yaron, Y. Yeshurun and E. Yacoby., Physic **C173**, 337(1991)

Magnetic Properties of the $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Sn_xO_{7-y}$ High- T_c Superconductor

Seong-Kyu Lee, Joo-Il Lee, Mun-Seog Kim and Seong-Cho Yu,
Department of Physics, Chungbuk National University, Cheongju, 360-763

Woo-Young Lim and Jong-Sung Beak
Department of Physics, Korea University, Seoul, 136-701

(Received 25 August 1991)

The magnetic properties of the $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Sn_xO_{7-y}$ superconductor were studied as a function of Sn concentration by utilizing both the vibrating sample magnetometer (VSM) and torque magnetometer. Unlike the cases where Fe and Co were substituted for Cu, the superconducting transition temperature was maintained above 90 K until x reached the value of 0.36. The lower critical field $H_{c1}(T)$ and upper critical field $H_{c2}(T)$ are measured as a function of temperature and external magnetic field, respectively. By aid of these results, $H_{c1}(0)$, $H_{c2}(0)$, the coherence length ξ_0 , the penetration depth λ_0 , and the Ginzburg-Landau parameter κ were obtained. Flux pinning was also observed in the sample.