

# Effect of Al Doping on the Anisotropy of MgB<sub>2</sub> Single Crystals

Byeongwon Kang<sup>\*,a</sup>, Hyun-Sook Lee<sup>b</sup>, Min-Seok Park<sup>b</sup> and Sung-Ik Lee<sup>b</sup>

<sup>a</sup> BK21 Physics Program and Department of Physics, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

<sup>b</sup> National Creative Research Initiative Center for Superconductivity and Department of Physics  
Pohang University of Science and Technology, Pohang, 790-784, Korea

Received 1 March 2008

## Al 첨가가 MgB<sub>2</sub> 단결정의 비등방성에 미치는 영향에 대한 연구

강병원<sup>\*,a</sup>, 이현숙<sup>b</sup>, 박민석<sup>b</sup>, 이성익<sup>b</sup>

### Abstract

We have studied superconducting properties of Mg<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>B<sub>2</sub> single crystals from reversible magnetization measurements. It was found that the upper critical fields  $H_{c2}$  were decreased for both  $H \parallel c$  and  $H \parallel ab$  as Al is substituted for Mg. As a result, the large anisotropy of  $H_{c2}$  observed in pure MgB<sub>2</sub>, which is considered as one of the characteristics of two-gap superconductor, was decreased with Al doping. On the other hand, the irreversibility fields  $H_{irr}$  were increased for  $x=0.1$  and were significantly decreased for  $x=0.2$ . In contrary to the anisotropy of  $H_{c2}$ , the anisotropy of  $H_{irr}$  was increased as Al concentration increases.

**Keywords** : Mg<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>B<sub>2</sub>, Two-gap superconductor, Magnetization, Upper critical field, Irreversibility field

### 1. 서론

화학치환은 초전도체의 구조와 물성을 변화시켜 초전도 현상의 메커니즘을 이해하고 초전도성을 향상시키는데 도움을 주는 효과적인 방법중의 하나로 여겨진다. MgB<sub>2</sub>가 임계온도  $T_c \sim 40$  K에서 초전도성을 보인다는 것이 발견 [1]된 이후로 많은 화학치환이 시도되어 왔다.

특히 MgB<sub>2</sub>가  $\sigma$  띠와  $\pi$  띠의 두 개의 띠를 가진 초전도체라는 것이 밝혀진 후에는 [2,3] 화학치환이 초전도성에 미치는 영향 외에도 두 개의 초전도 띠에 미치는 영향을 이해하기 위한 많은 연구가 행해지고 있다. 시도되어 온 많은 화학치환 중에서 보론을 탄소로 치환하는 것과 [4-7] 마그네슘을 알루미늄으로 치환하는 것이 [8-12] 가장 성공적인 것으로 알려져 있다.

탄소 첨가와 알루미늄 첨가는 두 경우 모두 전자 첨가에 해당한다. 하지만 보론 면과 마그네슘 면이 교대로 존재하는 MgB<sub>2</sub>의 2차원적인

\*Corresponding author. Fax : +82 43 274 7811

e-mail : bwkang@chungbuk.ac.kr

구조로 인해 보론을 탄소로 치환하는 경우와 마그네슘을 알루미늄으로 치환하는 경우의 효과가 다르게 나타날 것으로 예측되었다. 보론을 탄소로 치환하는 경우에는  $T_c$ 와 면 내의 격자상수  $a$ 는 감소하는 반면 면 간 격자상수  $c$ 는 거의 변하지 않는 것이 관측되었다. 이는 첨가된 탄소가 주로 보론 면에 영향을 주는 것을 나타낸다. 이러한 탄소

첨가로 인해 윗임계자기장  $H_{c2}$ , 비가역자기장  $H_{irr}$ , 그리고 임계전류밀도  $J_c$ 가 증가하는 긍정적인 효과가 발표되었다 [9-13].

반면에 마그네슘을 알루미늄으로 치환하는 경우에는  $T_c$ 와  $c$ 가 감소하는 반면  $a$ 는 거의 변하지 않는 것으로 발표되었는데 [8] 이는 보론 면이 알루미늄 첨가에 대해서 거의 영향을 받지 않는 것을 나타낸다. 알루미늄 첨가의 경우는 탄소 첨가에 비해 연구 결과도 적을 뿐 아니라 탄소 첨가의 경우와 다르게  $H_{c2}$ 와  $J_c$ 가 감소한다는 결과가 다결정 시료에서 발표되었다 [11, 12].

알루미늄 첨가가 두 개의 초전도 띠를 가지고 있는  $MgB_2$ 의 초전도성에 미치는 영향에 대해 심도 있게 이해하기 위해서는 두 개의 결정학적 방향에 대해 연구가 가능하고 따라서 다양한 이방성에 대한 정보를 얻을 수 있는 알루미늄이 첨가된  $MgB_2$  단결정에 대한 체계적 연구가 필요하다. 본 연구에서는 알루미늄의 농도를 변화시킨 단결정의 자화(magnetization) 측정기를 통하여 자기장이  $c$  축과 나란하게 가해진 경우와 수직으로 가해진 경우에 알루미늄의 첨가가  $MgB_2$  단결정의 여러 가지 초전도 특성에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

## 2. 실험 방법

$x = 0, 0.04, 0.1$ , 그리고  $0.2$  인  $Mg_{1-x}Al_xB_2$  단결정은 이전의 논문에서 자세히 기술된 고압조건하에서 성장되었다 [14, 15]. 이러한 시료에서 열역학적 회전방법으로 추출한 단결정들의 알루미늄 농도는 EPMA(electron probe X-ray

microanalyzer)와 EDS(electron dispersive X-ray spectroscopy)로 확인하였고 각각  $4 \pm 1\%$ ,  $10 \pm 1\%$ ,  $20 \pm 1\%$  이었다. 또한 4-circle X-ray diffractometer를 이용하여 단결정들의 구조를 확인하였다. 이러한 단결정들을 자기적 후면효과가 없는 기판에 부착하여 자화를 측정하였다. 자화측정은 SQUID자력계를 이용하여  $H \parallel c$  인 경우와  $H \parallel ab$  인 경우에 대하여 모두 이루어졌다. 각각의 알루미늄 농도에 대하여 두 세트의 시료를 준비하여 실험하였고 자화 결과는 두 세트에서 동일하게 관측되었다.

## 3. 결과 및 토론

추출된 단결정의 평균적인 크기는  $1000 \times 300 \times 70 \mu m^3$ 이고 가장 짧은 길이가  $c$  방향을 나타낸다. 우선 알루미늄 첨가로 인한  $MgB_2$  단결정의 구조 변화를 관찰하였다. 그림 1은  $Mg_{1-x}Al_xB_2$  단결정의 (002) 피크를 확대한 그림이다.

알루미늄이 첨가된 양  $x$ 가 증가할수록 (002) 피크의 위치가 큰 각도 쪽으로 이동하는 것을 확인할 수 있다. 이 결과를 이용하여 그림 1의 첨가에 보여진 것 같이  $c$  축 방향 격자상수를  $x$ 의 함수로 계산하였다.  $c$  축방향 격자

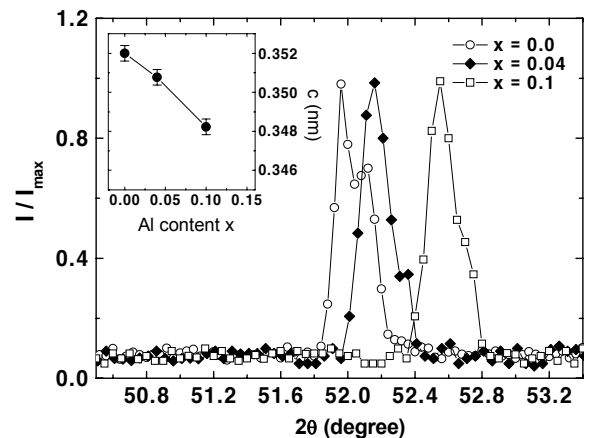


Fig. 1. Normalized X-ray diffraction data of (002) peak of  $Mg_{1-x}Al_xB_2$  for  $x = 0, 0.04$ , and  $0.1$ . Inset: the inter-plane lattice parameter  $c$  as a function of Al content from the X-ray diffraction data.

상수는 알루미늄 첨가에 따라 단조롭게 감소하였는데 이는 이전에 다결정 시료에서 발표된 경향과 잘 일치하고, 또한 알루미늄이 마그네슘을 성공적으로 치환했음을 나타내고 있다.

그림 2의 첨가는  $x = 0, 0.04, 0.1$ , 그리고  $0.2$  인 경우  $10\text{ G}$  의 자기장 하에서 zero-field-cooled (ZFC) 상태의  $Mg_{1-x}Al_xB_2$  단결정의 규격화된 자화를 나타낸다. 저자장의 자화로부터 측정된  $T_c$ 는  $x = 0$  인 경우  $37.5\text{K}$ ,  $0.04$  의 경우  $36.2\text{ K}$ ,  $0.1$  인 경우  $31.8\text{K}$ , 그리고  $0.2$  인 경우  $24.4\text{K}$  이었다. 그림 2에서 보여진 것처럼 각각의 알루미늄의 첨가량에서의 단결정의  $T_c$  는 이전에 발표된 벌크 시료의  $T_c$  보다 수 K 정도 낮았다 [11, 16, 17].

그림 3(a)와 (b)는  $x = 0.1$ 인 시료에 대해  $H // c$ 와  $H // ab$  인 몇 개의 자기장 하에서 측정된 가역자화곡선  $M_{rev}$ 의 온도 의존성을 나타낸다.  $M_{rev}(T)$ 는 ZFC와 FC상태에서의 자화를 각각  $M_{ZFC}$ 와  $M_{FC}$ 라고 할 때  $M_{rev} = (M_{ZFC} + M_{FC})/2$ 의 식으로부터 얻어진다. 흥미롭게도  $x = 0$ 인 경우에는 이방성이 크던  $H // c$ 와  $H // ab$ 의 가역자화곡선이  $x$ 가 증가할수록 유사하게 됩

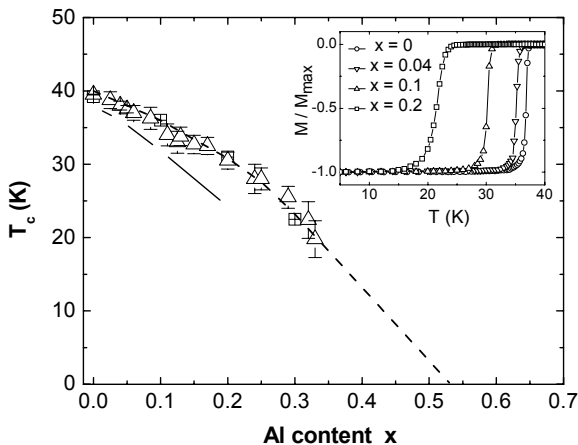


Fig. 2.  $T_c$  as functions of the Al content in  $Mg_{1-x}Al_xB_2$  for our single crystals (solid circles) and for polycrystalline from Ref. 8 (crossed square) and from Ref. 16 (open triangle). The dotted line is deduced from the normalized hole Fermi surface areas (Ref. 17). Inset: Normalized low field magnetization in zero-field-cooled state for  $x = 0, 0.04, 0.1$ , and  $0.2$ .

을 알 수 있었다. 이러한 가역자화곡선으로부터 몇 개의 초전도 특성의 온도 의존성을 결정할 수 있는데 하나는 윗임계자기장  $H_{c2}$ 이고 다른 하나는 비가역자기장  $H_{irr}$ 이다.

우선 윗임계자기장의 온도 의존성을 구하기 위하여 그림 3(a)에 나타낸 점선 화살표와 같이 자화곡선의 직선부분과 자화가 0인 값의 교차로부터 윗 임계자기장을 정의하였고, 윗임계자기장의 온도 의존성을 그림 4(a)-(c)에 나타내었다. 두 가지의 특징적 현상들이 관찰되었는데 첫째는 두 개의 자기장 방향 모두에서 알루미늄이 첨가될수록  $H_{c2}(0)$ 가 감소하는 것이고, 둘째는 윗임계자기장의 이방성이 감소하는 것이다. 알루미늄 첨가로 인한  $H_{c2}(0)$ 의 감소는 알루미늄이 첨가된  $MgB_2$  다결정시료에서 얻어진 결과와 일치하지만 탄소 첨가의 경우와는 상반된다. 알루미늄 첨가의 결과가 탄소 첨가의 결과와 다른 이유는  $MgB_2$ 가 가지는 두 개의 띠의 성질로 설명할 수 있다. 하나의 초전도 간격을 가정한 BCS 이론에서는 불순물을 첨가할수록 잔류비저항에 비례하는 기울기가 증가하여  $H_{c2}(0)$ 가 증가하게 된다. 반면에 dirty-limit two-band theory[18]에 의하면  $MgB_2$ 와 같이 두 개의 띠를 가지고 있는 초전도체에서는 두 개의 변수가 윗임계자기장의 온도 의존성을 결정

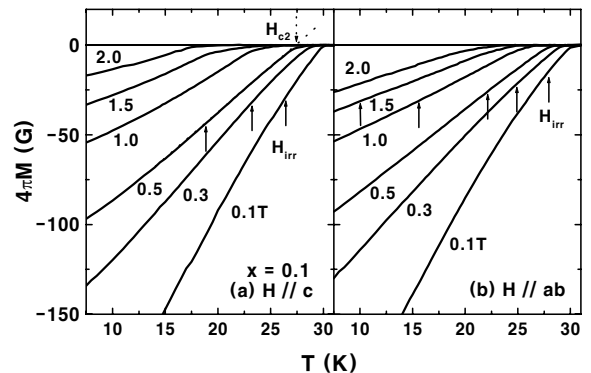


Fig. 3. Temperature dependence of the reversible magnetization of  $Mg_{1-x}Al_xB_2$  for  $x = 0.1$  with  $H // c$  and  $H // ab$ . The definition of  $H_{c2}$  is indicated by a dotted arrow. The solid arrows indicate reversible temperatures at each field.

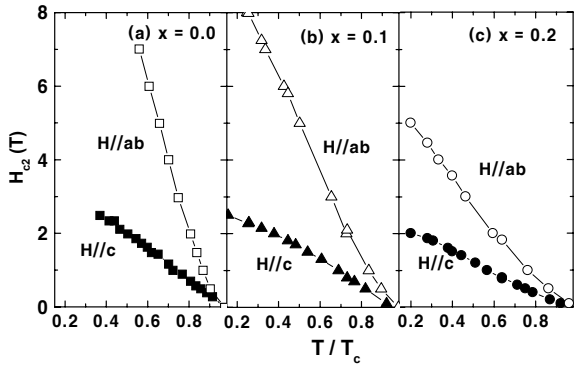


Fig. 4. Temperature dependence of  $H_{c2}$  of  $Mg_{1-x}Al_xB_2$  with  $H // c$  (solid symbols) and  $H // ab$  (open symbols) for (a)  $x = 0$  (b) 0.1, and (c) 0.2 deduced from the reversible magnetization. The solid lines are guides for eyes.

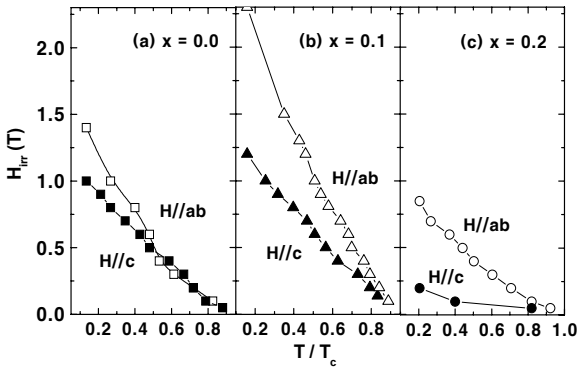


Fig. 5.  $H_{irr}$  of  $Mg_{1-x}Al_xB_2$  as a function of temperature with  $H // c$  (solid symbols) and  $H // ab$  (open symbols) for (a)  $x = 0$ , (b) 0.1, and (c) 0.2. The solid lines are guides for eyes.

하게 되는데, 하나는  $\sigma$ -띠에서의 전자 확산도 (diffusivity)  $D_\sigma$  이고 다른 하나는  $\pi$ -띠에서의 전자 확산도  $D_\pi$  이다.  $T \sim T_c$  에서의  $H_{c2}(T)$  는  $D_\sigma$  와  $D_\pi$  중 큰 값(더 깨끗한 띠)에 의해 결정되고,  $H_{c2}(0)$  은  $D_\sigma$  와  $D_\pi$  중 작은 값(더 더러운 띠)에 의해 결정된다.  $\sigma$ -띠가 더 더러운 경우에는  $T_c$  근처에서 위로 향하는 곡률이 나타나게 되고 반면에  $\pi$ -띠가 더 더러워지면 낮은 온도 구간에서  $H_{c2}(T)$  가 크게 증가하게 된다. 따라서 첨가된 원소가 주로 어느 띠에서의 불순물을 증가시키느냐에 따라  $H_{c2}(0)$  이 증가할 수도 있고 감소할 수도 있게 된다. 알루미늄 첨가에 의한  $H_{c2}(T)$  의 변화는 윗임계자기장의

이방성에 영향을 미친다. 순수한  $MgB_2$  의 경우 윗임계자기장은 큰 이방성을 가지고 있었는데 이는 2차원적인  $\sigma$ -띠와 3차원적인  $\pi$ -띠가 우세한 온도 구간이 서로 다르기 때문인 것으로 해석되었다[19, 20]. 알루미늄이 첨가되면서 윗임계자기장의 이방성이 감소하는 것은 알루미늄 첨가가 3차원적인  $\pi$ -띠보다는 2차원 성향이 강한  $\sigma$ -띠에서의 불순물을 비등방적으로 증가시켜 결과적으로  $\sigma$ -띠의 이동방성을 감소시키기 때문으로 해석할 수 있다.

가역자화곡선에서 결정할 수 있는 또다른 초전도 특성은 비가역자기장이다. 비가역자기장은 ZFC자화와 FC자화가 다른 값을 갖게 되기 시작하는 자기장을 뜻하는데  $M_{ZFC}/M_{FC} = 0.95$  의 기준에 의해 결정되었고 그림 3(a), (b)에 화살표로 나타내었다. 화살표가 없는 자기장의 경우는 전 온도 구간이 가역구간이 된다. 여기서 얻은 비가역자기장의 온도의존성을  $x = 0, 0.1$ , 그리고 0.2인 시료에 대하여 각각 그림 5(a)-(c)에 나타내었다. 그림 5에서 알 수 있는 것처럼  $x = 0.1$  인 경우의 비가역자기장의 크기가 알루미늄이 첨가되지 않은 순수  $MgB_2$  시료보다 증가하는 것을 알 수 있다. 하지만 알루미늄의 첨가량이 더 증가하면( $x = 0.2$ ) 비가역자기장의 크기가 오히려 순수  $MgB_2$  시료의 비가역자기장에 비해 감소하였다. 비가역자기장의 크기는 시료내의 자속꽃음의 세기에 의해 결정되는데  $x = 0.1$  인 경우에는 알루미늄 첨가로 생긴 구조적 결함 등이 자속꽃음 중심의 역할을 하여 자속꽃음의 세기가 증가하였으나 알루미늄의 첨가량이 그 이상으로 증가하게 되면 오히려 자속꽃음을 감소하게 만드는 것을 알 수 있다. 따라서 자속꽃음의 관점에서 볼 때  $x = 0.1$  인 경우가 최적의 첨가량인 것을 알 수 있다. 또한 윗임계자기장의 경우와는 반대로 알루미늄의 첨가량이 증가할 수록 비가역자기장의 이방성은 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 알루미늄이 마그네슘을 치환함으로 인해 면내의 결합력에 비해  $c$ -축 방향의 면 간 결합력이 급격하게 약화되어 나타나는 현상으로 이해할 수 있다.

#### 4. 결론

두 개의 초전도 띠를 가지고 있는 MgB<sub>2</sub> 단결정의 마그네슘을 알루미늄으로 치환하였을 때 윗임계자기장과 비가역자기장 등의 초전도 성이 어떻게 변화하는지에 대해 연구하였다. 알루미늄의 첨가가 증가할수록 윗임계자기장의 크기는 감소하였으나 윗임계자기장의 이방성은 감소하였다. 이러한 결과는 알루미늄의 치환이 2차원적인  $\sigma$ -띠의 비등방성을 감소시키기 때문인 것으로 해석된다. 반면에 알루미늄 첨가가  $x = 0.1$  정도 이루어진 경우에는 자속 끌음이 강화되어 비가역자기장이 증가하였으나  $x = 0.2$  인 경우에는 순수 MgB<sub>2</sub>의 경우 보다 더 감소하는 것을 확인하였다. 또한 비가역자기장의 이방성은 알루미늄 첨가에 따라 증가하였는데 이는 알루미늄 첨가량이 증가할 수록 면 간 결합력이 급격하게 약화되기 때문인 것으로 이해할 수 있다.

#### Acknowledgements

이 연구는 2007학년도 충북대학교 학술연구 지원 사업의 연구비 지원사업에 의해 이루어졌고 이에 감사 드립니다.

#### References

- [1] J. Nagamatsu *et al.*, Nature (London) **410**, 63 (2001).
- [2] A. Y. Liu, I. I. Mazin, and J. Kortus, Phys. Rev. Lett. **87**, 087005 (2001).
- [3] H. J. Choi *et al.*, Nature **418**, 758 (2002).
- [4] M. Paranthaman *et al.*, Physica C **355**, 1 (2001).
- [5] T. Takenobu *et al.*, Phys. Rev. B **64**, 134513 (2001).
- [6] A. Bharathi *et al.*, Physica C **370**, 211 (2002).
- [7] R. A. Ribero *et al.*, Physica C **384**, 227 (2003).
- [8] J. S. Slusky *et al.*, Nature **410**, 343 (2001).
- [9] B. Lorenz *et al.*, Phys. Rev. B **64**, 052513 (2001).
- [10] J. Q. Li *et al.*, Phys. Rev. B **65**, 132505 (2002).
- [11] M. -S. Park *et al.*, J. Low Temp. Phys. **131**, 1165 (2003).
- [12] M. Putti *et al.*, Phys. Rev. B **70**, 052509 (2004).
- [13] E. Ohmichi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 2065 (2004).
- [14] K. H. P. Kim *et al.*, Phys. Rev. B **65**, 100510(R) (2002).
- [15] B. Kang *et al.*, Phys. Rev. B **69**, 144514 (2004).
- [16] A. Bianconi *et al.*, Phys. Rev. B **65**, 174515 (2002).
- [17] O. de la Pena *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 012511 (2002).
- [18] A. Gurevich, Phys. Rev. B **67**, 184515 (2003).
- [19] L. Lyard *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 180502 (2002).
- [20] T. Dahm and N. Schopohl, Phys. Rev. Lett. **91**, 017001 (2003).