

銀 添加에 의한 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 의 超傳導 特性 變化

論 文

6-6-2

Variations of Superconducting Characteristics of
 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ by Ag-doping

강 형 부, 김 현 택, 이 영 철

(Hyung-Boo Kang, Hyun-Taek Kim, Young-Cheol Lee)

요 약

본 연구에서는 Ag 첨가에 의한 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 산화물의 초전도 특성 변화를 조사하였다. Ag가 첨가된 $YBa_2Cu_{3-x}Ag_xO_{7-\delta}$ 산화물 시료를 만들고 이 시료들에 대한 X-ray 회절분석, IR흡수 스펙트럼분석, 임계온도(T_c)측정 및 자화(M-H)특성 측정등을 통하여 제조된 시료의 물리적 성질을 조사하였다.

X-ray 회절실험 결과로 부터 $x \leq 0.03$ 인 경우에는 $YBa_2Cu_{3-x}Ag_xO_{7-\delta}$ 가 단일상의 물질로 존재하고 x가 증가함에 따라 불순물상(Y_2O_3 , 순Ag)이 나타남을 알 수 있었다.

IR흡수의 실험결과에서 Cu와 치환되어 들어간 Ag의 Ag-O 결합에 의한 흡수 스펙트럼($670cm^{-1}$)이 관측되었다.

실험 결과로 부터 치환된 Ag의 양 x가 증가함에 따라 T_c 가 조금씩 낮아지는 경향이 있었으며 자화의 세기 및 임계자장(H_{c2})은 급격히 감소함을 알 수 있었고, 또 M-H특성곡선에는 히스테리시스 특성이 나타났다.

Abstract

Variations of the characteristics of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ oxide superconductors by Ag-doping have been analyzed in this study.

Physical properties of the prepared specimens of Ag-doped $YBa_2Cu_{3-x}Ag_xO_{7-\delta}$ oxides have been investigated using x-ray diffraction analysis, IR absorption spectrum analysis, critical temperature(T_c) measurement and M-H characteristics measurement.

The results of X-ray diffraction analysis indicated that $YBa_2Cu_{3-x}Ag_xO_{7-\delta}$ with $x \leq 0.03$ is in a single-phase material state and the impurity-phase(Y_2O_3 , pure Ag) appear as x increases.

The absorbed spectrum($670cm^{-1}$) of Ag-O bond of Ag which is substituted for Cu was observed in IR absorption measurement.

The results of measurements indicated that T_c has the tendency to decrease slightly and the intensity of magnetization(M) and critical magnetic field(H_{c2}) decrease abruptly with increasing substituted Ag amount and the hysteresis characteristics appears in the M-H curve.

* : 한양대학교 공과대학 전기공학과

接受日字: 1993年 2月 17日

1. 서 론

초전도 현상의 연구는 1911년에 Kamerling Onnes가 절대온도 약 4.15K에서 수은(Hg)의 전기 저항이 완전히 없어지는 것을 처음 발견하면서부터 비롯됐다. 그 후 납(Pd), 니오브(Nb)등 단일원소 및 Nb₃Sn, Nb-Al-Ge, Nb₃Ge 등의 화합물에서도 확인되었으나 초전도 현상이 일어나는 임계온도(Tc)는 30K 이하였다.

1986년 스위스의 Bednorz와 Müller¹⁾가 Tc=35K인 La-Ba-Cu-O 산화물 초전도체의 발견을 발표함으로써 전 세계를 고온 초전도체의 개발 경쟁 속으로 밀어 놓았다. 특히 1987년 미국의 Chu 등에 의해 액체 질소의 비등점(77.3K) 이상의 90K에서 초전도 현상을 나타내는 Y-Ba-Cu-O 산화물 초전도체가 개발됨으로써 고온 초전도체 연구는 크게 진전하였다.²⁾

그러나 이와같은 고온 초전도 산화물들의 초전도 메카니즘에 대한 많은 이론적 연구가 있었으나 아직까지 확립된 이론은 없는 상태이다.

한편 도핑(doping) 연구 방법이 초전도성의 메카니즘을 이해하는데 유용한 지식을 제공해 주고 있으며, 일찌기 이런 방법으로 YBa₂Cu₃O_{7-δ} 초전도체에 대한 많은 성과가 얻어졌다. 즉 도핑에 의해 YBa₂Cu₃O_{7-δ}의 여러 격자점에 있는 양이온 및 산소이온 치환에 따른 초전도성 특성변화에 관한 많은 연구보고가 나와 있다. 예를들어 이트륨(Y) 이온을 완전히 다른 희토류 원소로 치환할 경우 Tc에는 특별한 변화가 없었으며,^{3),4)} 제한된 바륨(Ba)의 양(≤40 mol%)을 스트론튬(Sr)으로 치환할 경우 구조에는 별 영향이 없고, 다만 Tc가 조금 감소한다는 보고도 있었다.^{3),5)} 또 구리(Cu)를 니켈(Ni)로 치환하면 Tc가 감소한다는 보고가 있었으며⁶⁾ Cu-O 영역에서 O¹⁶을 O¹⁸로 치환하였을 때 동위원소효과(isotope effect)가 거의 없거나 조금 있다는 보고도 있다.^{7),8)} 한편 산소의 일부를 불소(F)로 치환하면 Tc가 크게 상승된다는 보고가 있었으며,⁹⁾ 저자들이 sol-gel

법으로 합성한 YBa₂Cu₃O_{7-x}(F_x) 화합물에서는 Tc가 약간 상승되는 결과가 얻어졌다.¹⁰⁾

한편 YBa₂Cu₃O_{7-δ} 고온 초전도체에서 Cu와 가전자 구조(valence electron configuration)가 유사한 귀금속 Ag(Ag: 4d¹⁰ 5s¹, Cu: 3d¹⁰ 4s¹)로 Cu를 치환한 YBa₂Cu₃Ag_xO_{7-δ}계 고온 초전도체에 대해서도 많은 연구가 발표되었다.¹¹⁾⁻¹⁷⁾ Ag의 첨가는 이 고온 초전도체의 초전도 특성을 거의 손상시키지 않으면서 그 기계적 특성을 개선할 수 있다는 보고도 있고¹⁶⁾ 대체로 Ag의 첨가에 따른 산화물의 초전도 특성 변화와 결정구조 등에 관한 연구는 많으나 Ag가 첨가된 YBa₂Cu₃O_{7-δ} 고온 초전도체의 자기적 특성(자화 특성)에 대한 연구는 그리 많지 않다.¹⁴⁾⁻¹⁶⁾

따라서 이와 같은 보고들을 참고로 하여 본 연구에서는 Cu를 은(Ag)으로 치환시킬 목적으로 YBa₂Cu₃O_{7-δ} 화합물에 적당량의 Ag를 첨가시켰을 때 Cu-O 구조에서 Cu가 Ag로 치환되는지 여부와 결정구조 변화와 초전도 특성변화 및 자화 특성변화를 알아보기 위하여 CuO와 Ag₂O의 양을 변화시켜 Ag가 첨가된 YBa₂Cu₃O_{7-δ} 초전도체 시료 8가지를 만들고 이 시료들에 대해 X-ray 회절분석, IR흡수분석, 임계온도 측정, 자화(M-H)특성 측정 등의 실험을 실시하였다. 이에 대한 연구결과를 보고한다.

2. 실 험

2.1 시료제작

시료는 그림 1의 수서도(flow chart)에 나타난 방법에 따라 제작하였다.¹⁸⁾ YBa₂Cu₃O_{7-δ}를 고체상태반응(solid state reaction)방법으로 화학식을 세워 Y:Ba:Cu의 물비가 정확히 1:2:3이 되도록 표 1에 있는 시약을 각각 전자 저울로 만분의 1g까지 정확히 측정하고, 또 Ag가 첨가된 8개의 시료를 만들기 위해 표 1과 같은 양으로 시약들을 혼합하였다.¹⁹⁾⁻²¹⁾ 이때 사용한 시약은 순도가 각각 99.9%인 Y₂O₃, CuO, BaCO₃, Ag₂O 등이다. 혼합된 시약을 유발에 넣고, 단일상(single phase)을 얻기 위해 시약을 2시간 동안 충

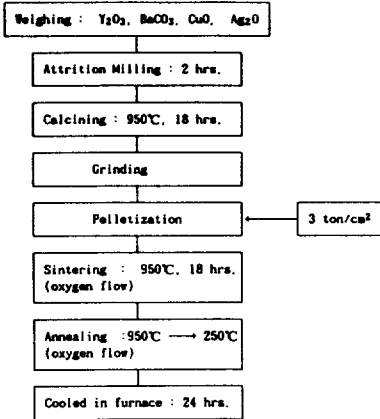


그림 1 시료 제작의 순서도
Fig. 1 Flow chart of sample preparation procedure.

표 1 시료제작을 위한 시약의 배합

Table 1 Reagent compositions for preparing samples.

Sample	Y ₂ O ₃	BaCO ₃	CuO	Ag ₂ O
1	2.2580g	7.8936g	4.8924g	0.00
2	"	"	4.8434g	0.0695g
3	"	"	4.7846g	0.0139g
4	"	"	4.6478g	0.3476g
5	"	"	4.5988g	0.4171g
6	"	"	4.5010g	0.5562g
7	"	"	4.4032g	0.6952g
8	"	"	4.3054g	0.8343g

g=grams

분히 간 다음 $0.00 \leq x \leq 0.36$ (x 는 Ag의 몰비)인 함유량 영역에서 초전도 화합물인 $YBa_2Cu_{3-x}Ag_xO_{7-\delta}$ 의 분말시료를 만들었다. 이 시료 8개를 그림 2와 같이 알루미늄아 연소 보트에 넣어 전기로에서 $950^\circ\text{C} (\pm 2^\circ\text{C})$ 의 공기 중에서 18시간 동안 1차 하소(calcining)하였다.

이 혼합물을 다시 부쇄 간 다음 지름 12mm의 주형(comfacting die)에 넣어 $3 \text{ [ton/cm}^2\text{]}$ 의 압력을 가하여 펠릿(pellet)모양으로 성형 하였다. 이 펠릿을 알루미늄아 연소 보트에 다시 넣어 전기로에서 $950^\circ\text{C} (\pm 2^\circ\text{C})$ 의 산소 분위기에서 18시간 소결(sintering)

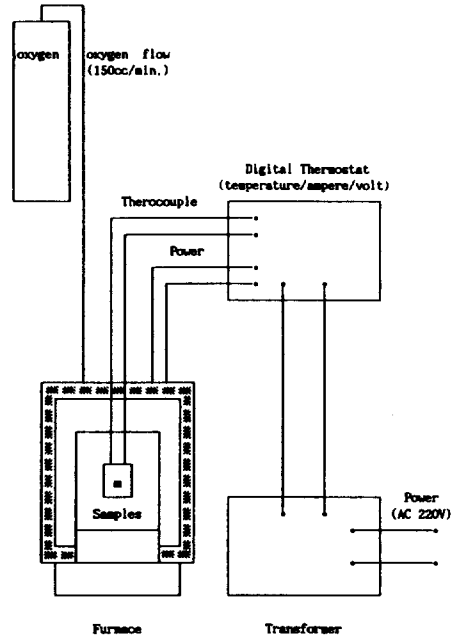


그림 2 시료 소성 장치의 개략도
Fig. 2 A schematic diagram of the calcining apparatus of samples.

하고 2°C/min 의 냉각 속도로 서서히 상온까지 냉각시켰다. 이 열처리 과정은 그림 3과 같다.

2.2 측정장치 및 방법

2.2.1 x-ray 회절

Y-Ba-Cu-O계 초전도체의 결정구조를 분석하고 격자상수들을 구하기 위하여 X-ray 회절법²²⁾을 사용하였다. 이 때 사용된

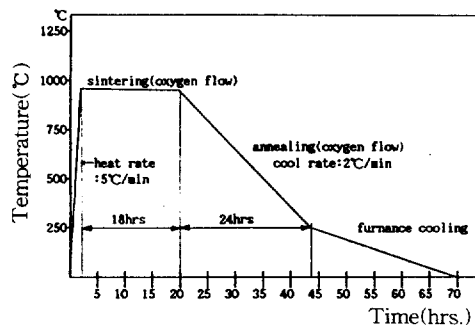


그림 3 어닐링 과정의 온도 이력
Fig. 3 The temperature history of annealing process.

X-ray는 파장 1.5405Å의 Cu Kα line의 복사선으로 주사속도는 5[°/min]이며, 입반사 각 2θ를 20°에서 70°까지 변화시키면서 측정하였다.

2.2.2 IR 흡수

체인 점(chain site)에서 Cu를 치환한 Ag 원자는 Cu원자보다 더 크며 Ag(1)-O(4)결합의 길이는 약 1.85-1.9Å 정도이다. 그리고 결합길이가 2.043Å인 Ag₂O내의 Ag-O결합은 540cm⁻¹에서 강한 흡수 피크가 나타난다는 사실도 알려져 있다.^{23),24)}

경험적으로 알려진 IR흡수(infrared ray absorption)에서의 주파수(ν)와 원자간 거리(d)사이의 Scaling법칙²⁵⁾

$$\nu d^3 = \text{constant}$$

를 사용하여 YBa₂Cu_{3-x}Ag_xO_{7-δ}안에 있는 결합의 흡수주파수를 추정할 수 있다. 즉, Ag-O결합의 길이가 2.043Å인 Ag₂O는 540 cm⁻¹에서 큰 흡수 스펙트럼을 가지므로 YBa₂Cu_{3-x}Ag_xO_{7-δ}내의 Ag-O결합의 흡수 스펙트럼 주파수는 이 결합의 간격(d)를 d=1.9Å으로 하면

$$\nu(1.9)^3 = 540(2.043)^3$$

의 관계식으로 부터 ν≈671cm⁻¹를 얻을 수 있다.

만일 원자가 격자와 분리되어 석출되고 있다고 하면 결합의 흡수특성이 나타나지 않을 것이다.

2.2.3 임계온도 측정

시료의 전기저항이 0으로 표시되는 임계온도(Tc)는 4-단자법(4-probe method)으로 측정하였으며, 전극은 은전선과 은페이스트로 부착하였다. 측정방법은 다음과 같다.

측정 시편에 직류전원으로 120[mA]의 정전류를 가한 상태에서 온도를 상온에서 액체질소 온도인 77K까지 냉각시키면서 1[μV]까지 측정 가능한 multimeter를 사용하여 중앙의 두 전극 사이에서 발생하는 전위차가 완전히 0이 되는 온도를 임계온도(Tc)로 결정하였으며 동시에 X-Y recorder로 온도에 따른 비 저항 곡선을 얻었다.

2.2.4 자화특성 측정

M-H특성은 초전도체에 가해진 외부자장을 증가시키면서 각 자장에서의 자화값을 측정함으로써 얻을 수 있다.

보통 금속에 자장을 가하면 금속내부의 자속밀도 B는 B= μH가 되는데 비해 초전도체의 경우는 특이한 자화특성을 나타낸다. 초전도체에는 Type-I과 Type-II의 두종류가 있으며,²⁶⁾ Type-I 초전도체의 경우 시료가 완전히 균질하다고 하면 임계자장 Hc까지는 Meisner효과에 의해 초전도체 내의 자화가 외부자계에 의한 자화와 크기가 같고 방향이 반대인 값을 유지하여 B=0인 상태를 이루다가 외부자장이 Hc를 넘으면 자화가 갑자기 사라져서 상자성체가 된다.

한편 Type-II 초전도체의 경우 M-H특성은 그림 4와 같이 좀 더 복잡한 현상을 보인다. Hc1이하의 자장까지는 Type-I과 같이 외부자장에 비례하는 반자성 효과를 보이다가 외부자장이 Hc1이상이 되면 초전도체 내부에 자장이 침투하기 시작하여 상전도체와 초전도체가 혼합된 상태가 된다. 그러나 전류는 초전도 부분을 흐를 수 있으므로 전기저항은 계속 0인 상태가 유지된다. 그러나 외부자장을 계속 증가시키면 상전도 부분이 증대하여 자장이 Hc2가 되면 초전도 상태는 완전히 사라져 상전도 상태가 된다. 만일 Type-II 초전도체가 불순물 또는

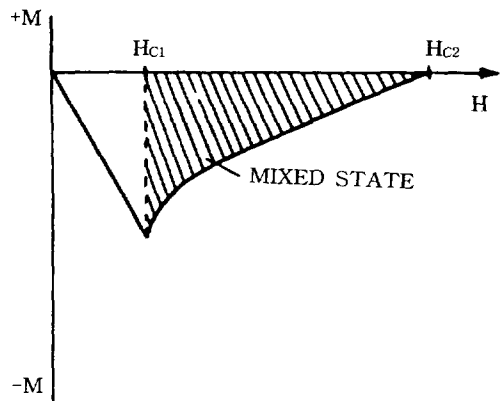


그림 4 Type-II 고온 초전도체의 자화특성
Fig. 4 Magnetization characteristics of Type-II high T_c superconductor

기타의 결정결합이 전혀 없는 균질한 상태라면 M-H특성은 자장을 증가시킬 때와 감소시킬 때 그 결과가 동일하지만 불순물 또는 결정결합이 있는 경우에는 M-H곡선에 히스테리시스 특성이 나타난다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 X-ray 회절 실험

시료들의 구조를 결정하기 위하여 모든 시료들에 대해 X-ray 회절실험을 실시하였다. 여기서 얻은 시료들에 대해 회절무늬로부터 이 시료들은 Ag의 첨가에도 불구하고 모두 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 와 같은 사방정계(orthorhombic)구조를 유지하고 있음을 알 수 있었다. 이것은 어닐링 후 시료를 전기로 안에서 서서히 냉각시킨 결과라 사료된다. 시료의 구조는 Power X-ray회절을 이용하여 연구하였다. Ag의 첨가비율에 따른 대표적인 결과는 그림 5-1 및 5-2와 같다.

이 회절실험 결과로부터 우선 $x \leq 0.03$ 인 경우에는 Ag가 Cu와 완전히 치환하여 $YBa_2Cu_{3-x}Ag_xO_{7-\delta}$ 이 단일상(single phase)의 물질로 존재한다는 것을 알 수 있다. 그러나 Ag의 함유량이 증가함에 따라 $x \leq 0.06$ 일 때에는 상호 공존하는 상의 회절 형태에 속하는 새로운 불순물상의 피크가 $2\theta = 30^\circ$ 부근과 $2\theta = 63^\circ$ 에서 나타났다. 이 불순물상(이질상)은 Y_2O_3 에 의한 것이다. Ag의 첨가에 의해 왜 불순물상인 Y_2O_3 가 나타나는지 그 원인은 아직 밝혀져 있지 않다. 특히 $0.06 \leq x \leq 0.15$ 의 범위에서 첨가된 Ag가 Cu와 완전히 치환되고 있는데도 이질상 Y_2O_3 가 나타나는 것은 매우 흥미로운 사실이다.

그리고 $x \geq 0.18$ 의 범위에서는 그림 5-2를 자세히 보면 $YBa_2Cu_{3-x}Ag_xO_{7-\delta}$ 상과 Y_2O_3 상 이외에 다른 선이 나타나고 있는데 이는 Cu와 치환되지 않고 남아있는 순수한 Ag의 상을 나타낸다. 이와 같이 $x \geq 0.18$ 의 범위에서 급속 Ag의 불순물상이 나타나는 것은 실제로 치환된 Ag의 양이 normal concentration x 보다 적다는 것을 의미하며 이와 같이 Ag의 고용도(solid solubility)에 한도가 있는 것은 초전도 산화물에서 Cu의 원자 크기보다 Ag의 그것이 상당히 크기 때문이

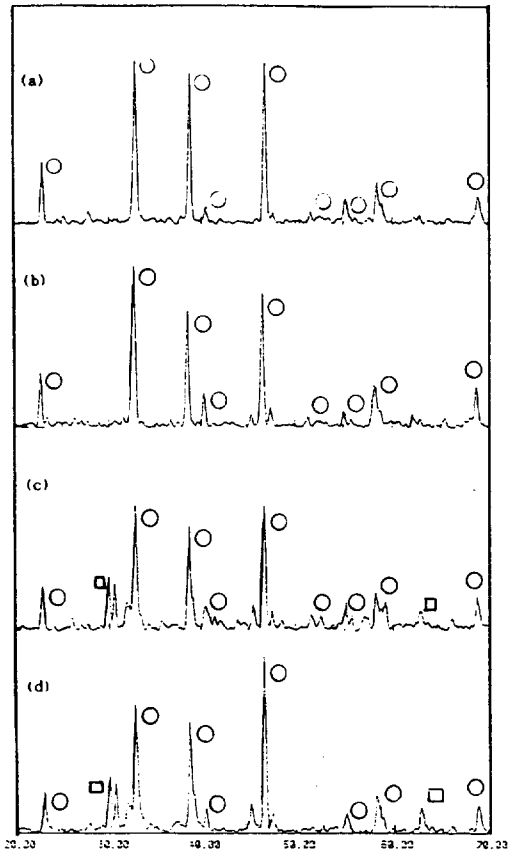


그림 5-1 $YBa_2Cu_{3-x}Ag_xO_{7-\delta}$ 에서 x의 변화에 따른 X-ray 회절 패턴

Fig. 5-1 X-ray diffraction patterns in $YBa_2Cu_{3-x}Ag_xO_{7-\delta}$ with varying x

- : $YBa_2Cu_{3-x}Ag_xO_{7-\delta}$ phase
- : Y_2O_3 phase
- (a) $x=0.00$, (b) $x=0.03$
- (c) $x=0.06$ (d) $x=0.15$

라 사료된다. 또 $x \geq 0.18$ 일 때 x의 증대에 따라 $YBa_2Cu_{3-x}Ag_xO_{7-\delta}$ 상이 순수한 Ag상에 비해 상대적으로 감소함을 알 수 있다.

후술하는 바와 같이 Ag가 증가함에 따라 점차적으로 T_c 가 감소하고 있고 특히 $x \geq 0.18$ 일때 T_c 가 상당히 감소하는 현상은 초전도상 $YBa_2Cu_{3-x}Ag_xO_{7-\delta}$ 와 다른 이질상 (Y_2O_3 , pure Ag)의 존재 및 $O_{7-\delta}$ 에서의 δ 의 변화 때문인 것으로 사료된다.

3.2 IR흡수 스펙트럼 실험

銀 添加에 의한 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 의 超傳導 特性 變化

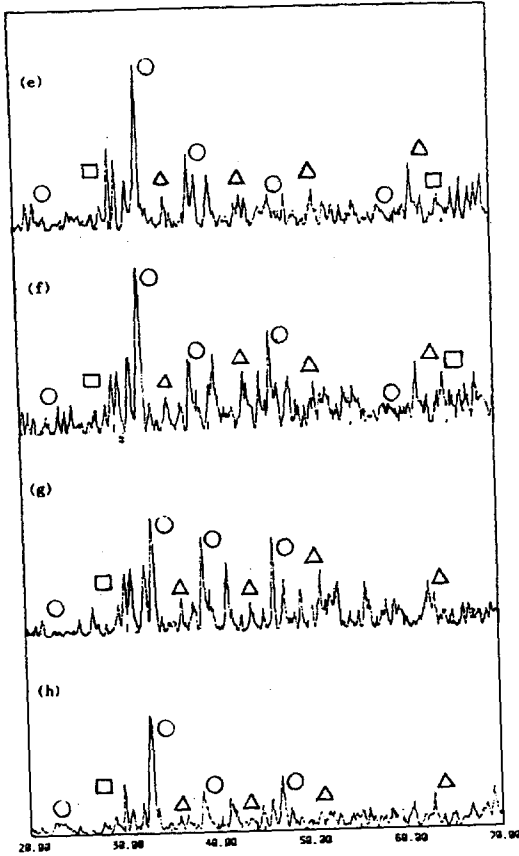


그림 5-2 YBa₂Cu_{3-x}Ag_xO_{7-δ}에서 x의 변화에 따른 X-ray 회절 패턴

Fig. 5-2 X-ray diffraction patterns in YBa₂Cu_{3-x}Ag_xO_{7-δ} with varying x

- : YBa₂Cu_{3-x}Ag_xO_{7-δ} phase
- : Y₂O₃ phase
- △ : pure Ag phase
- (e) x=0.18 (f) x=0.24
- (g) x=0.30 (h) x=0.36

첨가된 Ag가 정말로 Cu와 치환되어 체인점(chain site)에 들어갔는지를 확인하기 위해 실온에서 IR흡수 스펙트럼을 측정하였다. 이를 위해 펠릿(pellet)형 시료를 조금 부취 YBa₂Cu_{3-x}Ag_xO_{7-δ}와 KBr을 1 : 100정도의 비율로 섞고 3 ton의 압력으로 압축하여 아주 얇은 투명한 펠릿으로 만들었다.¹⁷⁾ 그림 6은 Ag의 비율 x의 변화에 따른 YBa₂Cu_{3-x}Ag_xO_{7-δ}시료의 IR투과 스펙트럼이다. 여기서

600-800cm⁻¹에 해당하는 주파수 영역에 대해 스펙트럼을 측정하였는데 이 주파수 영역에서 x=0.00, 0.03, 0.06, 0.15, 0.18인 시료에서는 스펙트럼 곡선이 대체로 평탄하지만 670cm⁻¹에서 약한 흡수 피크가 나타나고 있다. 그러나 x=0.24이상에서는 670cm⁻¹에서 날카로운 피크가 나타났다. 670cm⁻¹에서 나타나는 이 피크의 크기는 x가 증가함에 따라 계속 증가하였다. Ag₂O에서의 Ag-O결합은 2.2.2절에서 언급한 바와 같이 540cm⁻¹에서 큰 흡수 스펙트럼을 갖는데 비해 YBa₂Cu_{3-x}Ag_xO_{7-δ}안의 Ag-O결합의 흡수 스펙트럼 주파수는 약 670cm⁻¹이므로 그림 6의 x

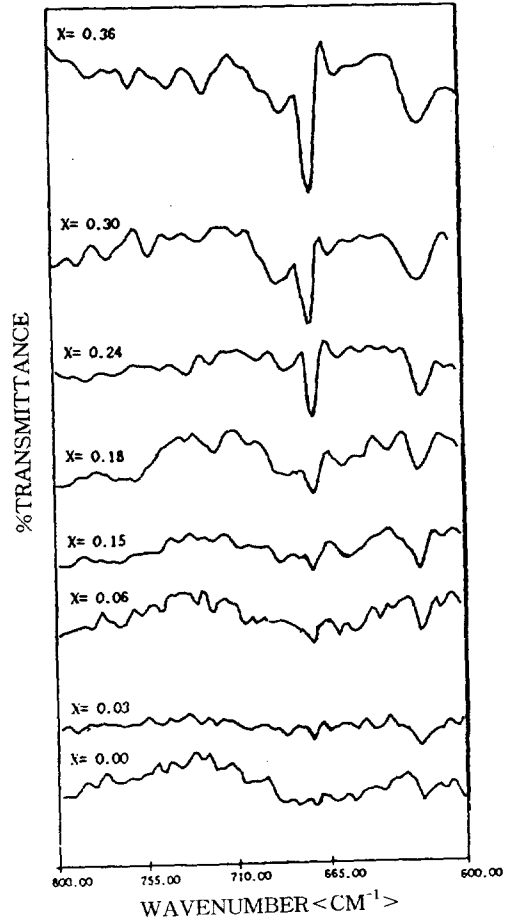


그림 6 x의 변화에 따른 YBa₂Cu_{3-x}Ag_xO_{7-δ} 시료의 IR 투과 스펙트럼

Fig. 6 IR transmission spectra for YBa₂Cu_{3-x}Ag_xO_{7-δ} samples with varying x

의 증가에 따른 670cm^{-1} 의 흡수 피크의 증가는 Ag 치환량의 증가에 따라 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ag}_x\text{O}_{7-\delta}$ 내의 Cu와 Ag의 치환에 의해 생겨나는 Ag-O결합의 증가에 의한 것이라 사료된다. 이와 같이 Ag의 첨가량의 증가에 따라 Cu와 치환되는 Ag의 양은 계속 증가하지만 앞에서 언급한 이유로 치환율은 점차 감소할 것으로 생각된다.

3.3 임계온도(T_c)측정 실험

Ag의 비율 x 가 각각 0.00, 0.03, 0.15, 0.24, 0.36인 5개의 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ag}_x\text{O}_{7-\delta}$ 고온 초전도 시료들에 대해 4단자 저항 측정법(4-probe method)[1mA,400Hz]을 이용하여 임계온도(T_c)를 측정한 결과를 그림 7에 나타내었다. 그림 7에서 보는 바와 같이 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ag}_x\text{O}_{7-\delta}$ 초전도 시료에서 T_c 보다 높은 온도의 상전도 상태에서는 Ag의 양 x 가 증가할수록 비저항이 감소하며, 또 onset온도(비저항이 급격히 감소하기 시작하는 온도) T_{on} 까지는 온도 저하에 따라 비저항이 거의 직선적으로 감소하였다. 또한 그림 7에서 Ag의 양 x 가 증가할수록 T_c 및 T_{on} 이 감소하며, $x=0.15$ 이상의 범위에서는 그 감소율이 크게 됨을 보여주고 있다.

이 결과로부터 Cu가 Ag로 치환되는 양이 클수록 T_c 특성이 나빠지는 것을 알 수 있는데 그 이유는 확실하지 않으나 주로 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ag}_x\text{O}_{7-\delta}$ 산화물 결정 내의 격자정수(a, b, c)와 $\text{O}_{7-\delta}$ 에서의 δ 의 변화 등에 의해 T_c 가 감소되는 것으로 생각되며, 그 외에 이질상 Y_2O_3 의 생성 및 순수 Ag의 함유 등도 T_c 감소의 원인이 될 수 있다고 사료된다.

실제로 문헌[18]에 의하면 극히 미량의 Ag 첨가($x=10^{-3} - 10^{-4}$)의 경우 T_c 는 오히려 증가하며, 이 때 격자정수(a, b, c)는 최소값을 나타내고 $7-\delta$ 는 최대값을 나타내었다. 그리고 Ag의 양 x 가 증가할수록 격자정수(a, b, c)는 증가하고 $7-\delta$ 는 감소하는 것으로 보아 정성적으로 Ag의 양 x 가 증가할수록 T_c 가 감소하는 것은 결국 격자정수의 증대와 산소량 $\text{O}_{7-\delta}$ 의 감소로 인해 일어나는 것으로 해석된다.

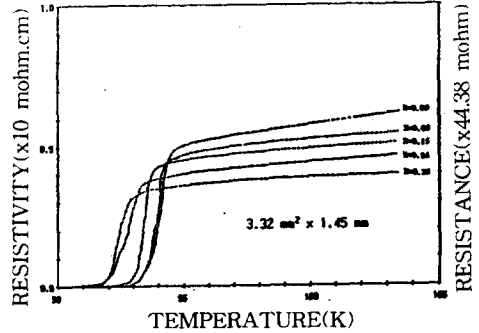


그림 7 시료의 비저항-온도 특성곡선
Fig. 7 Characteristic curve of resistivity versus temperature for samples

3.4 자화(M-H)측정

77K의 온도에서 M-H특성을 측정하였다. x 가 다른 여러 개의 시료에 대해 인가하는 자장 H 를 0에서 20,000 에르스텝(Oe)까지 증가시킨 후 다시 0으로 감소시키고 다음에 반대 방향으로 20,000 Oe까지 증가시킨 후 다시 0으로 감소시키는 방법으로 M-H특성을 측정하였다. 그 결과를 그림 8- 그림 10에 나타내었다. 이들 그림에서 알 수 있는 바와 같이 Ag의 첨가량 x 의 증가에 따라 자화의 세기가 급격히 감소하는 특성을 나타냈으며, 이는 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 초전도체에서 자기 moment를 갖는 Cu^{2+} 가 갖지 않은 Ag^+ 로 치환된 결과이다. 또 낮은 임계자장(H_{c1})은 Ag의 양에 관계없이 거의 110 Oe의 값을 나타내었다. 그림 8은 $x=0.03$ 인 경우이며 $H=\pm 20,000$ 까지의 자장에 대해서는 초전도성이 유지됨을 알 수 있었다. 그러나 $x=0.18$ 의 경우인 그림 9를 보면 $M=0$ 이 되는 임계자장 H_{c2} 는 10,000 Oe 정도가 되어 이 자장에서 초전도성이 파괴되어 상전도 상태가 됨을 알 수 있다. Ag가 더욱 치환된 $x=0.36$ 의 경우인 그림 10에서는 H_{c2} 가 6,000 Oe으로 더욱 낮아졌다. 이와같이 Cu가 Ag로 치환되는 양이 증가함에 따라 급격히 임계자장(H_{c2})이 감소하는 것은 그만큼 초전도상이 불안정하여 자장의 증가와 더불어 상전도상의 용적이 급격히 증가하여 그만큼 초전도상의 용적이 빠르게 감소하기 때문이라 사료된다. 또한 그림 8-10의 자화곡선에 히스

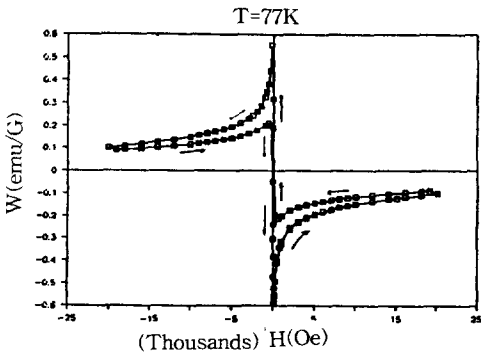


그림 8 $x=0.03$ 일 때 $YBa_2Cu_{3-x}Ag_xO_{7-\delta}$ 의 자화곡선

Fig. 8 Magnetization curve for $YBa_2Cu_{3-x}Ag_xO_{7-\delta}$ with $x=0.03$

테리시스 특성이 나타나는 것으로 보아 본 실험에서 제작된 시료가 Type-II 초전도체였음을 알 수 있다.

4. 결 론

Ag의 첨가에 따른 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 의 초전도 특성 변화를 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

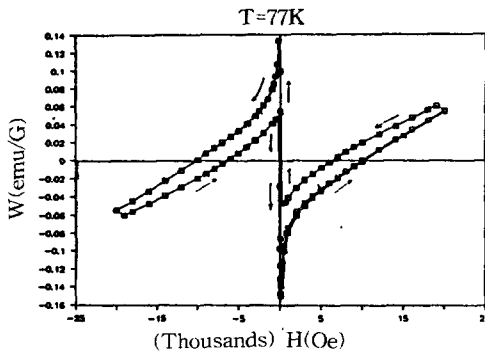


그림 9 $x=0.18$ 일 때 $YBa_2Cu_{3-x}Ag_xO_{7-\delta}$ 의 자화곡선

Fig. 9 Magnetization curve for $YBa_2Cu_{3-x}Ag_xO_{7-\delta}$ with $x=0.18$

1) XRD 측정결과 Ag가 첨가된 $YBa_2Cu_{3-x}Ag_xO_{7-\delta}$ 초전도 화합물 시료에서 $x \leq 0.03$ 인 시료에서는 Ag가 Cu와 완전히 치환되어 결정의 격자점내에 모두 들어가 단일

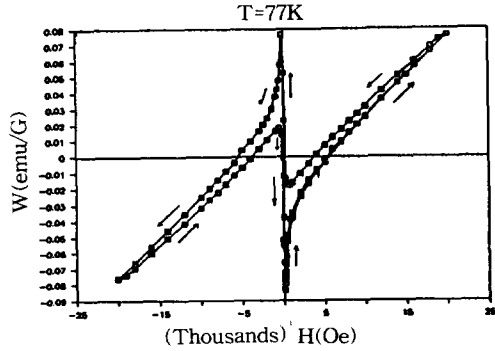


그림 10 $x=0.36$ 일 때 $YBa_2Cu_{3-x}Ag_xO_{7-\delta}$ 의 자화곡선

Fig. 10 Magnetization curve for $YBa_2Cu_{3-x}Ag_xO_{7-\delta}$ with $x=0.36$

상을 형성하고 있음을 알 수 있었으며 $x \geq 0.06$ 인 경우에는 시료중에 이질상인 Y_2O_3 및 금속 Ag가 포함되어 있음을 알 수 있었다.

- 2) IR 흡수 스펙트럼을 분석한 결과 주파수 약 $670cm^{-1}$ 부근에서 $YBa_2Cu_{3-x}Ag_xO_{7-\delta}$ 내의 Ag-O 결합에 의한 강한 흡수 스펙트럼이 나타나는 것으로 보아 Cu가 Ag와 치환되었음을 알 수 있다.
- 3) 임계온도(T_c)의 측정결과 Cu가 Ag와 치환되는 양이 많아짐에 따라 T_c 가 조금씩 낮아지는 것을 알 수 있었으며 이는 이질상 Y_2O_3 의 생성과 Cu가 Ag와 치환된 결과 $O_{7-\delta}$ 에서 δ 의 미소한 변화(감소) 및 격자정수(a,b,c)의 증가의 결과가 아닌가 추측된다.
- 4) 자화(M-H) 특성곡선의 측정결과 치환된 Ag의 양이 많을수록 자화의 세기와 임계 자장(H_{c2})이 급격히 감소하는 것은 자기 moment를 갖는 Cu^{2+} 가 갖지 않은 Ag^+ 로 치환되고 초전도상태가 그만큼 불안정하게 되는 결과라 생각할 수 있다.
- 5) M-H 특성곡선에 히스테리시스 특성이 나타났고 M-H 특성이 그림 4에 나타낸 Type-II 초전도체의 자화곡선과 유사하므로 만들어진 초전도체는 불순물이 함유된 Type-II 초전도체였음을 알 수 있다.

참고문헌

- 1) J.G.Bendnorz and K.A.Müller, *Z.Phys.*, B64, pp 189(1986)
- 2) M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J.Huang, Y.Q.Wang, and C.W.Chu, *Phys. Rev.Lett.*, 58, pp908(1987)
- 3) D.W.Murphy, S.Sunshin, R.B.vanDover, R.J.Cava, B.Batlogg, S.M.Xahurak, and L.F.Schneemeyer, *Phys. Rev. Lett.*, 58, pp1988(1987)
- 4) S.Tsurumi, M.Hikita, T.Iwata, K.Semba, and S.Kurihara, *Jpn. J.Appl.Phys.*, 26, pp865(1987)
- 5) T.Wakda, S.Adachi, T.Mihara, and R.Inaba, *Jpn.J.Appl.Phys.*, 26, pp706(1987)
- 6) Y.Maeno, T.Nojima, Y.Aoki, M.Kato, K. Hoshino, A.Minami, and T.Fujita, *Jpn. J.Appl. Phys.*, 26, pp744(1987)
- 7) B.Batlogg, R.J.Cava, A.Jayaraman, R.B.van Dover, A.Kourouklis, S.Sunshin, D.W.Murphy, L.W.Rupp, H.S.Chen, A.White, K.T.Short, A.N.Mujscu, and E.A.Rietman, *Phys. Rev.Lett.*, 58, pp2333(1987); also L.C.Bourne, M.F.Crommin, H.C.Love, S.W.Keller, K.L.Leary, A.M.Stacy, K.J.Chang, M.L.Cohen, and D.E.Moris, *Phys.Rev.Lett.*, 58, pp2333(1987)
- 8) K.J.Leary, H.C.Love, S.W.Keller, T.A.Faltens, W.K.Ham, J.N.Michaels and A.M.Stacy, *Phys.Rev.Lett.*, 59, pp1236(1987)
- 9) F.Herman, R.V.Kasowski and W.Y.Hen, *Phys.Rev.B*, 36, pp6904(1987)
- 10) 金鳳洽, 姜衡富, 金顯澤, 大韓電氣學會論文集, 41, pp525(1992)
- 11) Yoshitami Saito, Takashi Noji, Akihi-ko Endo, *Jpn.J.Appl. Phys.*, 26, pp832(1987)
- 12) Toshitake Nishi, Syuji Moriya, Shigeki Tokuyama, *J. of Material Sci.Lett.*, 7, pp596(1988)
- 13) D.Pavuna, H.Berger and F.Vasey, *Physica C*, 153-155, pp1339(1988)
- 14) O.Laborde, B.Souletie and D.Pavuna, *Physica C*, 162-164, pp827(1989)
- 15) S.S.Michael and N.A.Mukhlif, *Mat.Res. Bull*, 23, pp1797(1988)
- 16) B.R.Weinberger, L.Lynds and H.E.Eaton Jr., *Physica C*, 161, pp91(1989)
- 17) J.J.Lin, Teng-Ming Chen and Y.F.Chen, *Solid State Commun.*, 76, pp1285(1990)
- 18) A.Safari, J.B.Wachtman Jr., C.Ward, V.Parkhe, N.Josrawi, and W.L.McLean, *Adv. Ceram.Materials*, 2, pp492(1987)
- 19) S.M.Johnson, M.T.Gusman, D.J.Rowcliffe, T.H.Geballe and J.Z.Sun, *Adv. Ceram.Materials*, 2, pp337(1987)
- 20) J.McKittrick, L.Q.Chen, S.Sasayama, M.E.McHenry, G.Kalonji, and R.C.O'Handley, *Adv.Ceram.Materials*, 2, pp 353(1987)
- 21) D.L.Kaiser, B.A.Scott, and D.R.Clarke, *Appl.Phys.Lett.*, 51, pp28(1987)
- 22) B.D.Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", Addison-Wesley Inc., pp.324-348(1987)
- 23) N.R.Thompson, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, (Edited by J.C.Bailer), p.97, Pergamon Press, Oxford (1973)
- 24) M.T.McDevitt & W.L.Baun, *Spectrochimica Acta* 20, pp. 799(1964)
- 25) G.Lucovsky, *Solid State Commun.* 29, pp. 571(1971)
- 26) Y.B.Kim, H.K.Lee, J.C.Park and C.S.Kim, *J.Korea Phys.Soc.*, 20, pp408(1987)