

# 고온 초전도체 $Y_{1-x}Yb_xBa_2Cu_3F_yO_y$ 의 자기적 성질에 관한 연구

논문  
9-6-6

## A Study on the Magnetic Properties of High $T_c$ Superconductor $Y_{1-x}Yb_xBa_2Cu_3F_yO_y$

김재욱, 김재옥\*

(Jae-Wook Kim, Chae-Ok Kim)

### Abstract

The magnetic properties have been investigated for the system of  $Y_{1-x}Yb_xBa_2Cu_3F_yO_y$  with  $x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  and  $0.5$ . In the magnetic hysteresis measurements, the values of the magnetic critical current densities are in the range of  $10^1 \sim 10^5$  A/cm<sup>2</sup> at the maximum external field 1.4 T. The upper critical field is over 100 T. The critical current density is estimated by the magnetization width  $\Delta M$  through the Bean critical state model. As the field strength is increased, the  $\Delta M$  diminishes slowly. The  $\Delta M$  for the fluorinated sample also decreases slowly with increasing field. It is considered that the large  $J_c$  value results from this type is due to enhanced pinning center in grain boundary.

**Key Words(중요용어)** : Critical Current Density  $J_c$ (임계전류밀도), Upper Critical Field  $H_{c2}$ (높은 임계장)

### 1. 서 론

Chu 등<sup>1)</sup> 이 세라믹인 Y-Ba-Cu-O계 산화물 고온초전도체의 전이온도  $T_c$ 가 90 K 이상이 된다고 하였으며, Tsurumi 등<sup>2)</sup>에 의해 이 물질의 단일상의 조성식은  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  라고 보고되었다. Y이온 위치에 희토류 이온들을 치환시키는 연구가 꾸준히 진행되어 왔지만 전이온도  $T_c$ 를 향상시키지는 못했다.<sup>3)</sup> 고온 초전도체  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 를 활용화하는데 있어서 가장 큰 문제점은 전이온도  $T_c$ 와 임계전류밀도  $J_c$ 가 낮고 임계전류밀도가 자기장과 온도에 민감하며, 열처리 과정에서 나타나는 산소의 길핍으로 인하여 사방정계에서 정방정계의 상전이 현상이 나타나기 때문에 구조적으로 불안정한 특성을 갖고 있다는 것이다.

고온 초전도체  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 의 전이온도  $T_c$ 와 임계전류밀도  $J_c$ 가 작은 원인은 비동질성과

제2상등이 임계에 존재하기 때문에 일어나는 것으로 알려져 있다.<sup>4)</sup> Jin<sup>5)</sup> 등은 조직의 배향화와 치밀화를 기하고 제2상등의 제거등으로 임계 문제를 개선하여 임계전류밀도를 크게 향상시켰다. 또한 불순물이 조직내에 균일하게 분산됨으로서 야기되는 미세결함이 편교정점으로 되어 높은 자기장하에서도 임계전류밀도의 감소를 방지할 수 있다는 보고가 많이 있다.<sup>6-8)</sup>

한편  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 에 불소가 주입되었을 때 전이온도  $T_c$ 가 155 K<sup>9)</sup>, 148.5 K<sup>10)</sup> 까지 향상되었다고 보고된 바 있으나 재현성이 문제로 남아 있으며<sup>11)</sup> 불소가 주입된 초전도체의 구조는 1-2-3상의 사방정계 구조와 동일하다고 밝혀진 바 있다.<sup>12)</sup>

본 연구에서는 불소이온이 주입되는 경우 이들이 산소위치에 들어가서 산소의 길핍을 막아 주고 편교정점 역할을 한다면 구조적인 안정과 임계전류밀도  $J_c$ 의 향상을 가져올 수 있다고 본다. 그래서 지금까지 불소화물 형태로 제작된 바 없는  $YbF_3$  형태로 치환된 고온 초전도체  $Y_{1-x}Yb_xBa_2Cu_3F_yO_y$  시료를 제작하여 자기적 성질에 대하여 연구하였다. 불소화물 형태로 치환된 시료에서의 임계전류밀도  $J_c$ 의 변화를 알

\* : 만도기(주) 중앙연구소

\*\* : 한양대학교 자연과학대학 물리학과

접수일자 : 1995년 8월 17일

심사완료 : 1996년 3월 20일

아보았다. 자기이력 곡선으로 부터 자화율  $\chi$ , 반자성 정도  $\% \chi_{p.d.}$ , 높은 임계장  $H_{c2}$ , 낮은 임계장  $H_{c1}$  그리고 침투깊이  $\lambda$ 와 간섭성 길이  $\xi$  등 자기적 변수를 구하였다.

2. 실험 방법

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 박자사발에 넣고 에틸알코올을 혼합매체로 사용하여 분쇄한 후 200 mesh 채로 걸러 매우 고운분말을 얻었다. 이 분말에 P.V.A(polyvinyl alcohol) binder를 시료질량의 6 wt%만큼 넣은 후 다시 잘 혼합하였다. 그 다음 이 시료를 오븐속에서 100 °C로 2시간 유지하여 binder내의 수분을 모두 증발시킨 후  $5 \times 10^{-3}$  kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 3분간 압축하여 직경 15 mm인 원판형으로 만들어 튜브형 진기로서 하소(calcining)와 소결(sintering)을 하였다.

상온에서 진기로의 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 흘려 주었다.

자기이력 측정은 SQUID magnetometer (Model : Quantum Design MPMS)를 사용하여 30K의 온도에서 자기장을 1.6 tesla까지 변화시켜 가면서 측정하였다. 자기 임계전류밀도는 자기이력 곡선의 폭으로 부터 Bean의 임계상태 모델을 이용하여 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 온도에 따른 높은 임계장( $H_{c2}$ )을 나타낸 것이다. 높은 임계장은 0T, 0.5T 그리고 1T에서 4T의 자기장 범위까지 1T 간격으로  $T_c$ 를 각각 구한 후 온도에 따른  $H_{c2}$ 의 기울기로 부터 외삽하여 구한 것이다. 여기서 구한 온도

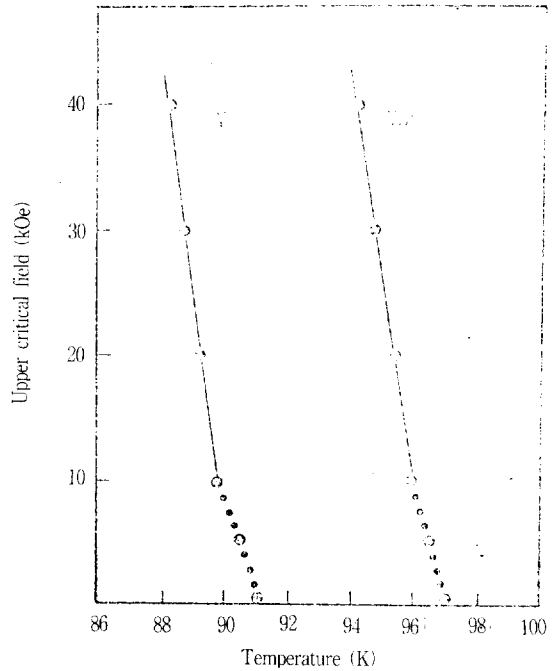


그림 1.  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 와  $Y_{0.9}Yb_{0.1}Ba_2Cu_3F_yO_y$ 계의 높은 임계장에 대한 온도의존성

Fig. 1. Temperature dependence of the upper critical field for  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  and  $Y_{0.9}Yb_{0.1}Ba_2Cu_3F_yO_y$ .

에 따른  $H_{c2}$ 의 기울기는  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 와  $Y_{0.9}Yb_{0.1}Ba_2Cu_3F_yO_y$ 인 시료에서 각각 -16.7 kOe/K와 -15kOe/K 이었으며, 이로부터 영(0) K에서의  $H_{c2}$ 를 WHH<sup>13</sup>공식을 이용하여 구했으며, 관계식은 다음과 같다.

$$H_{c2} = -0.693 T_c \left[ \frac{dH_{c2}}{dT} \right]_{T_c}$$

또한 이러한 결과들을 이용하여 침투깊이, 간섭성길이, 그리고 Landau-Ginzburg 변수등을 구하였는데, 다음과 같은 간단한 관계식으로 나타내어진다.<sup>11)</sup>

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

위 식에서  $\lambda$ 는 침투깊이(penetration depth),  $\xi$ 는 간섭성 길이(coherence length),  $\kappa$ 는 Landau-Ginzburg 변수, 그리고  $\Phi_0$ 는 자속양자(fluxoid quantum)이며, 이 값은  $2.07 \times 10^{-7}$

gauss-cm<sup>2</sup>이다. 보통 열역학적인 방법으로 자기 이력 곡선으로 부터 임계장  $H_{c1}$ 를 추정해 볼 수 있는데 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>15)</sup>

$$H_{c1} = (2\chi_a^{-1} \int_0^{H_{c1}} M dH)^{1/2}$$

여기서 M은 자기장  $H_{c1}$ 에서의 자화값이고  $\chi_a$ 는 낮은 자기장에서 측정된 초기 자화율을 나타낸다. Table 1에는 이러한 관계식으로 부터 구한 자기적 변수들을 나타내었다.  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 와  $Y_{0.9}Yb_{0.1}Ba_2Cu_3F_xO_y$ 의 경우에서 침투깊이가 간섭성 길이보다 각각 90과 180배 정도 큼도 알 수 있었다. 이것은 type-II 초전도체가 갖고 있는 특징이다.

표 1.  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  및  $Y_{0.9}Yb_{0.1}Ba_2Cu_3F_xO_y$ 계의 GL 변수와 초전도 성질을 나타내는 값.

Table 1. Values of the experimentally determined superconducting properties and derived GL-parameters for  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  and  $Y_{0.9}Yb_{0.1}Ba_2Cu_3F_xO_y$ .

T <sub>c</sub> (K)	H <sub>c1</sub> (Oe)	H <sub>c2</sub> (kOe)	-(dH <sub>c2</sub> /dT) <sub>T<sub>c</sub></sub>	H <sub>0</sub> (kOe)	GL $\xi$ (Å)	GL $\lambda$ (Å)	GL $\kappa$ (Å)
75	750	91	1030	16.7	8.4	56	4948
26.5	303	97	1093	15.0	4.3	57	9481

Fig. 2는 임계온도 이하인 30 K에서 ±1.6 T의 자기장 영역에서의 자기 이력 곡선으로 flux pinning에 의한 irreversible한 특성을 잘 보여주고 있다. Fig. 2에서 초전도 상태의  $Y_{1-x}Yb_xBa_2Cu_3F_xO_y$ 는 인가자장  $H = 0$ 에서 비자화  $\sigma = 0$ 이며 인가자장 H를 증가시키면 반자성 차폐효과에 의해  $\sigma$ 가 직선적으로 감소하여 음의 값을 나타내게 된다. 여기에서 H를 더욱 증가시키면  $H_{c1} = 263 \sim 750$  Oe 부단에서 부터  $d\sigma/dH$ 의 크기가 감소하여 반자성 차폐효과가 감소함을 알 수 있다. 이것은 자속이 초전도 내부를 부분적으로 침투하게 되기 때문인 것으로 사료되며, 자속이 침투한 부분은 정상상태(normal state)로 간주할 수 있다. 따라서  $d\sigma/dH$ 의 크기가 감소하기 시작하는 때, 즉 이 곡선의 선형적인 구간이 끝나는 지점의 자기장은

$H_{c1}$ 으로 가정하였을 때<sup>16)</sup> 구한  $H_{c1}$ 은 치환량의 변화에 따라 263~750 Oe 범위에 있었다. 낮은 임계자기장 이상으로 인가자장을 계속 증가시키면 자화는 음의 최대값을 나타낸 후 다시 증가하게 된다. 여기서 자기장의 방향을 바꾸어 자기장을 감소시키면 자화는 본래의 경로를 따르지 않고 이력현상을 나타내게 되는 데 이것은 초전도체 내부에 침투한 자속이 불순물등에 고착되기 때문인 것으로 사료된다. 또한 낮은 임계자기장 이하에서의  $\sigma$ -H곡선의 기울기(질량 자화율)로 부터 고온 초전도체의 반자성 차폐효과에 대한 정량적인 설명이 가능하다.

완전 초전도 상태에서 자속밀도  $B = 0$  이므로

$$B = H + 4\pi M = 0$$

$$\chi = M/H = -1/4\pi = \rho(\sigma/H)$$

여기서  $\chi$ 는 반자성적인 자화율(emu/cm<sup>3</sup>·Oe), M은 자화(emu/cm<sup>3</sup>),  $\sigma$ 는 밀도(g/cm<sup>3</sup>), 그리고  $\sigma/H$ 는 질량 자화율(emu/g·Oe)이다. Fig. 2로부터  $Y_{1-x}Yb_xBa_2Cu_3F_xO_y$ 의 질량 자화율은 치환량의 변화에 따라  $-4.6 \times 10^{-3} \sim -8.6 \times 10^{-3}$  emu/g·Oe 범위에 있었고, 반자성적인 자화율은  $-1.8 \times 10^{-2} \sim -3.4 \times 10^{-2}$  emu/cm<sup>3</sup>·Oe 범위에 있었다.  $-4\pi M/H$ 에 의해서 결정되는 고온 초전도상의 양은 완전 반자성으로부터 기대되는 양의 22.5 ~ 43.2 %범위에 있었다. 이상의 값들은 Table 2에 나타내었다.

표 2.  $Y_{1-x}Yb_xBa_2Cu_3F_xO_y$ 계의 자기적 변수

Table 2. Magnetic parameters in  $Y_{1-x}Yb_xBa_2Cu_3F_xO_y$ .

x	H <sub>c1</sub> (Oe)	-M (emu/g)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	- $\chi$ (emu/g·Oe)	- $\chi$ (emu/cm <sup>3</sup> ·Oe)	% p.p.d
0.0	750	3.94	3.96	0.0096	0.018	21.5
0.1	393	1.93	4.32	0.0044	0.025	34.6
0.2	417	2.79	4.14	0.0062	0.025	32.3
0.3	263	1.36	3.65	0.0052	0.019	23.3
0.4	299	2.16	4.61	0.0075	0.024	23.2
0.5	316	2.71	3.51	0.0086	0.030	27.7

$H_{c1}$  이하의 자기장에서 자기이력곡선은

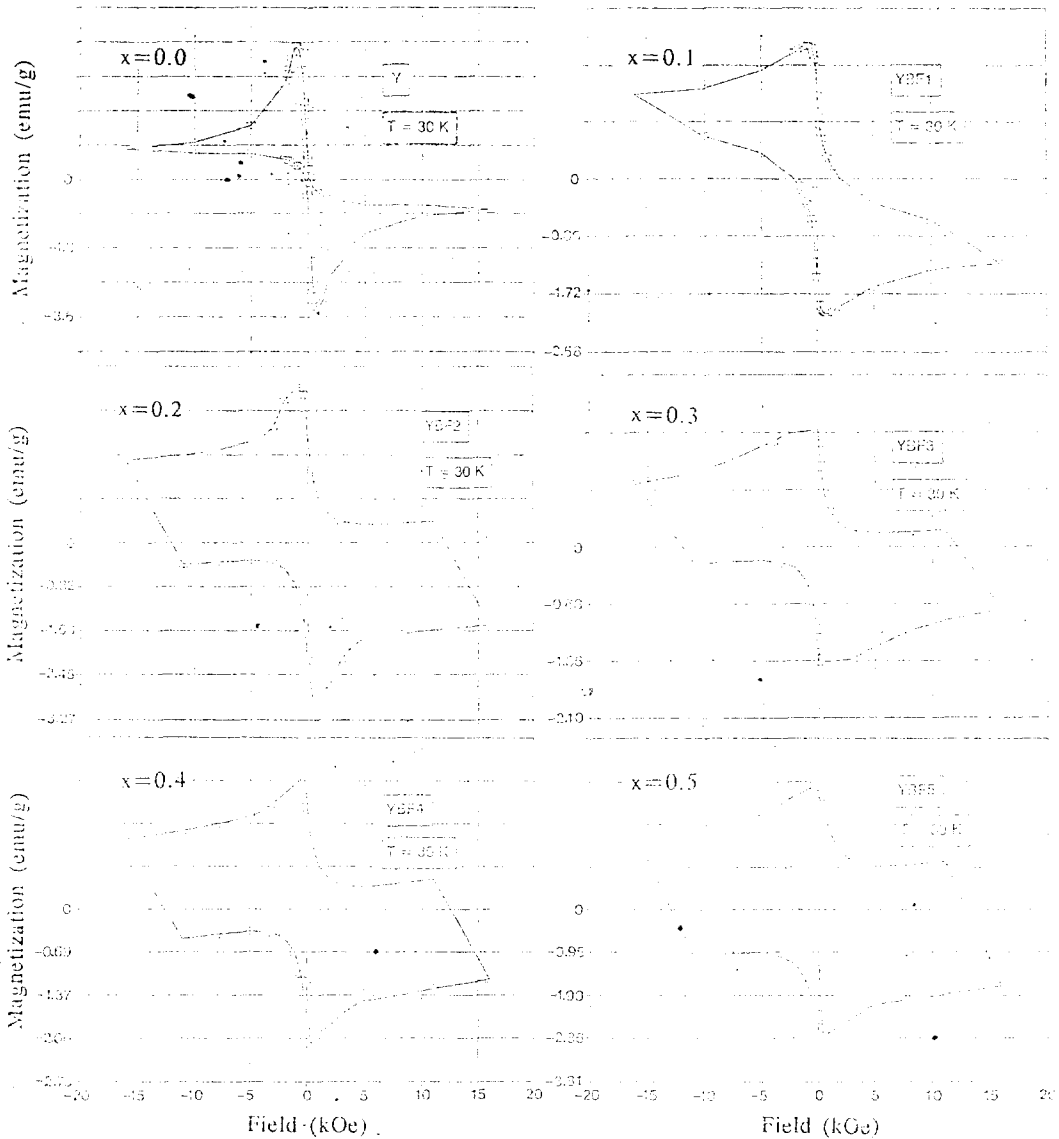


그림 2. 30K 온도에서 16kOe의 외부장이 인가된  $Y_{1-x}Yb_xBa_2Cu_3F_yO_y$  계에 대한 자기이력곡선  
 Fig. 2. Magnetic hysteresis curves at 30K up to the maximum external field of 16kOe for  $Y_{1-x}Yb_xBa_2Cu_3F_yO_y$

magnetic ordering으로 인한 초전도 clusters의 flux trapping 을 나타낸다. 그러나 고온 초전도체는 자화가 시간에 따라 변하는 등의 초전도 glass가 가지고 있는 성질을 낮은 자기장하에서 나타낸다. 초전도 glass란 Ebner 와 Stroud<sup>17)</sup> 등이 처음으로 이론적으로 제시한 모델로써 침투 깊이보다 작은 초전도 cluster 들이 초전도가 아닌 물질에 의해서 weak link 로 연결되었을 때 자기장하에서 spin glass의 성질과 유사한

특성을 나타내는 것을 말한다. 초전도 glass 의 특징중에 하나는 spin glass 에서처럼 자기장하에서 온도를 낮추고나서 갑자기 자기장을 없애 주면 magnetization이 영이 되는 것이 아니라 약간의 잔류자화가 남아 있는데, 이 잔류자화가 시간이 지남에 따라 서서히 감소한다는 것이다. 즉 자기장을 갑자기 제거하게 되면 안정상태를 찾아갈 만한 시간적 여유가 없기 때문에 준 안정상태(metastable state)로 되었다가 차차 안정상태로 찾아간다는 것이다. Fig. 2에서 볼 수 있

는 바와같이 spin glass처럼  $H = 0$  분방에서 hysteresis가 나타났다. 이것은 초전도 glass성질 때문에 나타난 것으로 생각되며,  $1.1$  이상에서의 외부 자기장이 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 자속들이 핀고정점 역할을 하게 되면 자속들은 자유로이 움직이기 어렵게 된다. Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 불소화물 형태로 치환된 시료의 경우는  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  시료보다도 고자장하에서 임계전류밀도의 향상을 가져왔으며, 불소화물 형태로 치환됨이 초전도체의 입자성장을 주도한 것이다.

Bean에 의해 제시된 임계 상태 모델을 이용하여 임계전류밀도  $J_c$ 를 얻을 수 있는데 다음과 같은 간략한 식을 따른다.<sup>18)</sup>

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

위 식에서  $d$ 는 시료내에 형성된 grain들의 평균 크기이며, 본 연구에서는 주사 전자 현미경으로 부터 전체 grain을 평균한 값이고,  $\Delta M$ 은 자기장을 증가시킬때와 감소시킬때의  $M$ 의 차이값으로 정의된다.  $YbF_3$ 가 치환되지 않은 시료의 경우 grain의 크기는  $1.34 \mu m$ 이고,  $x = 0.1$ 은  $3.47 \mu m$ 이며  $x = 0.2$ 는  $x = 4.86 \mu m$ 이다. 또한  $x = 0.3$ ,  $x = 0.4$  그리고  $x = 0.5$ 인 시료들은 각각  $3.04 \mu m$ ,  $4.42 \mu m$  그리고  $6.94 \mu m$ 이었다. grain의 크기가 조금 큰  $x = 0.1$ ,  $x = 0.2$ ,  $x = 0.4$  그리고  $x = 0.5$ 인 시료들의  $J_c$  값은 grain의 크기가 약간 작은  $x = 0.3$ 의 시료와 비교하여 볼 때 큰 차이가 없었다. 이것은 grain의 크기가 큰 반면에 상대적으로 자화폭이 크기 때문에 나타난 것이다. Bean모델에 의해서 구한 자기 임계전류밀도를 Fig. 3에 나타내었으며, 외부 자기장이 증가됨에 따라 자기 임계전류밀도는 모든 시료에서  $10^3 \sim 10^5 A/cm^2$  범위에서 변화되었다. 특히 불소화물 형태로 치환된 시료의 경우에서 자기 임계전류밀도의 값은  $0.2 \sim 1.4 T$  범위에서  $10^4 \sim 10^5 A/cm^2$ 에 있었다.

#### 4. 결 론

고온 초전도체  $Y_{1-x}Yb_xBa_2Cu_3F_yO_7$ ( $x =$

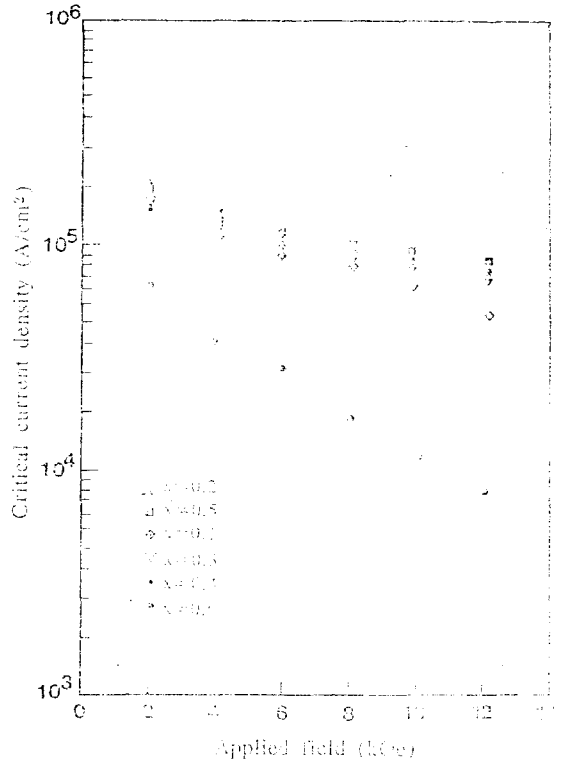


그림 3. 30K 온도에서  $Y_{1-x}Yb_xBa_2Cu_3F_xO_7$ 계의 임계전류밀도에 대한 자기장 의존성

Fig. 3. Field dependence of the critical current densities at 30K for  $Y_{1-x}Yb_xBa_2Cu_3F_xO_7$ .

0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)의 시료들을 제조하여 자기적 성질에 대하여 알아보았다. 자기이력 측정으로 부터 낮은 임계장  $H_{c1}$ 은  $263 \sim 750 Oe$  범위에 있었고 반자성 정도와 자화율은 각각  $22.5 \sim 43.2\%$ 와  $1.8 \times 10^{-2} \sim 3.4 \times 10^{-2} emu/cm^3 \cdot Oe$  범위에 있었다. 높은 임계장은  $100 T$  이상이고 임계전류밀도의 값은  $0.2 \sim 1.4 T$  범위에서  $10^4 \sim 10^5 A/cm^2$  범위에 있었다. 임계전류밀도의 값을 비교하여 볼 때  $YBa_2Cu_3O_7$ 에서 Y이온 위치에 불소화물 형태로 치환된 시료가 치환되지 않은 시료보다 높은 자기장하에서 상승된 것은 불소화물 형태로 치환된 시료에 있어서 불순물들이 조직내에서 분산됨으로서 야기되는 미세결함이 핀고정점 역할을 하여 자기 이력폭이 증가된 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. 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).
2. S.Tsurumi, T.Iwata and M.Hikita, Jpn. J. Appl. Phys., 26, L1865(1987)
3. J.D.Jorgensen, et al, Phys. Rev., B36, 3608(1987).
4. D.R.Clark, Proceedings of sintering 87 held in Tokyo in 1987, 2, 1415(1987).
5. S.Jin, T.H.Tiefel, R.C.Sherwood, G.W.Kammlott, R.A.Fastnacht and H.D.Keith, Phys. Rev. B37, 7850(1988).
6. Z.L.Wang, A.Goyal and D.M.Kroeger, Phys. Rev. B47, 5373(1993).
7. M.J.Kramer, R.W.McCallum, W.J.Nellis and U.Balachandran, Physica C, 228, 265(1994).
8. I.V.Grigorieva, L.A.Gurevich and L.Y.Vinnikov, Physica C, 195, 327(1992).
9. P.H.Hor, R.L.Meng, Y.Q.Wang, L.Gao, Z.J.Huang and J.Bechtold, Phys. Rev. Lett., 58, 1891(1987).
10. F.S.Ravazi, F.P.Kofflberg and B. Mitrovic, Phys. Rev., B35, 5323(1987).
11. H.Kumakura, Jpn. J. Appl. Phys., 29, L1652(1990).
12. A.C.Rose-Innes and E.H.Rhoderick, Introduction to Superconductivity, pp.199, Pergamon Press (1980).
13. N.R.Wetharmer, E.Helfand and P.C.Hoherberg, Phys. Rev., 147, 275 (1966).
14. M.K.Tinkham, Introduction to superconductivity, pp.129, McGraw-Hill INC., Kogakusha (1975).
15. P.D.de Gennes, Superconductivity of metals and Alloys, pp.52, W.A.Benjamin INC., New York (1966).
16. H.Kumakura, K.Togano, M.Fukutoimi, M.Uehara, and Tachikawa, Jpn.J. Appl. Phys., 26, L655(1987).
17. C.Ebner and D.Stroud, Phys.Rev., B31, 165(1985).
18. C.P.Bean, Phys. Rev. Lett., 8, 250(1962).

저자소개



김제욱

1962년 4월 15일생. 1985년 2월 명지대학교 물리학과 졸업(이학사). 1987년 2월 한양대학교 대학원 물리학과 졸업(석사). 1993년 2월 동 대학원 물리학과 졸업(공학박). 1993년 1월 1994년 4월 대우전자 회전기연구소 선임연구원. 1994년 4월 현재 반도체 중앙연구소 선임연구원.



김제욱

1943년 2월 11일생. 1966년 2월 한양대학교 물리학과 졸업. 1973년 2월 동 대학교 대학원 물리학과 졸업(석사). 1981년 2월 동 대학원 물리학과 졸업(이학박사). 1981년 현재 동 대학교 자연과학대학 물리학과 교수. 1995년 현재 동 대학교 기초과학 연구소장.