

## $Y_{1-x}Nd_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ 고온 초전도체의 자기적, 광학적 성질에 관한 연구

### A Study on the Magnetic and Optical Properties of High $T_c$ Superconductor $Y_{1-x}Nd_xBa_2Cu_3O_{7-y}$

김재옥\*, 김재욱\*, 김의훈\*.

(Chae-Ok Kim, Jae-Wook Kim, Eui-Hoon Kim)

#### 요 약

X-선 회절 분석 및 적외선 투과율 측정은 실온에서 수행되었다. 또한  $Y_{1-x}Nd_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  고온초전도체의 자기 임계전류밀도와 저항은 각각 30K 와 80-140K 범위의 온도에서 조사되었다. 시료들은 고상 반응법에 의해서 제조되었다. 시료들의 결정구조는 X-선 회절무늬로부터 모두 직방정계임이 판명되었다. 한편 x의 양이 증가함에 따라서 전이온도  $T_c$ 는 88K 근처의 값을 가지며, x의 양이 증가함에 따라 약간 감소하였다. 적외선 투과율 측정에서 날카로운 peak들은 472, 23-618, 87 $cm^{-1}$  범위에 있었다. 이것은 특이할 정도의 low-lying plasmlike edge와 낮은 에너지의 전자적인 여기가 존재함을 나타내는 것이다. 자기임계 전류밀도는  $10^2$ - $10^3A/cm^2$  범위에 있었다.

#### Abstract

X-ray pellet diffraction and IR transmittance measurements have been carried out at room temperature. Also the magnetic critical current density and resistivity of the high  $T_c$  superconducting  $Y_{1-x}Nd_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  system have been investigated at 30K temperature and in the temperature range from 80K to 140K, respectively. The samples were prepared by solid state reaction method. The X-ray diffraction analysis indicates that the samples have a single orthorhombic phase. As x is increased, the superconducting transition temperature  $T_c$  near 88K turn out to decrease slightly with increasing x. In the infrared transmittance measurements, several sharp peaks were observed in the range of 472, 23-618, 87 $cm^{-1}$ . This indicates that unusual low-lying plasmlike edge and low energy electronic excitation exist. The magnetic critical current densities determined ranged from  $10^2$  to  $10^3A/cm^2$ .

\* 한양대학교 자연과학대학 물리학과

## 1. 서론

1987년 Wu와 Chu에 의해 90K 이상의 임계온도를 갖는 Y-Ba-Cu-O계 산화물 고온 초전도체가 발견된 이래 치환을 통해서 많은 연구가 수행되었다<sup>[1~3]</sup>.

$Y(Ba_{1-x}Sr_x)_2Cu_3O_7$  계에서 Ba 위치에 Sr이 치환 되었을 때는 x가 0에서 0.75로 증가함에 따라 전이 온도가 90K에서 78K로 떨어지며, x=0에 비해 x=0.5일때 Meissner 지속 축출도가 45% 밖에 되지 않으므로 x=0일때가 최적조건이라는 결론을 내릴 수 있었다. 그리고  $YBa_2(Cu_xMo_{1-x})_3O_{7-y}$  계에서 Cu에 대한 전이원소들의 치환에 대해서 초전도성이 파괴되는 효과를 보이는데, 이것은 초전도 mechanism에 직접적으로 관여하는 준입자들이나 Cooper 전자쌍이 Cu-O층에 관계되어 있다는 것을 보여주었다.<sup>[4, 5]</sup>

Y-Ba-Cu-O계에서 Y자리에 희토류 원소의 치환은 많은 연구자들에 의해 반복 실험되었으며, Y 대신에 희토류 원소가 완전히 치환된 경우 격자 상수의 변화가 나타나며 대부분 85-93K의 전이 온도를 갖는다. 저온 초전도체가 자성체 이온의 첨가에 대해 급격한 초전도성의 파괴를 보이는데 비해, Y-Ba-Cu-O계 고온 초전도체의 경우 Y위치에 자성체 이온인 La계열의 어떤 원소가 치환되어도 비슷한 임계온도를 갖는 초전도체가 생성되는 것이 규명되었다. 이 사실은 Ba-O층에 의해 Y자리에 있는 자성체 이온의 영향이 차폐되는 것으로 해석되었다. 또한 Y이온 대신에 La원자들의 이온반경이 큰 물질로 대체되는 것이 이온반경이 적은 것들보다 전이온도  $T_c$ 가 높은 것으로 발표되었다<sup>[6]</sup>. 전이온도  $T_c$ 가 90K인 초전도체가 발견되기 이전에는 phonon-coupling 구조로 고온 초전도체를 설명할 수 있으리라는 생각지 못했으나 nonphonon interaction(플라즈몬 또는 엑시톤, anyon 구조들)에서 설명할 수 있는 가능성을 갖고 연구한 결과 dipoleon mechanism에 이르게 됐다. 고온 초전도체에서 적외선 흡수가 일어나는 것은 강한 광학적 phonon으로 인한 공명 현상에 의한 것이라는 발표가 있었고, 이 적외선 현상은 산

화물 초전도체에서 매우 특이하고 low-lying electronic mode를 나타낼 수 있으리라 생각된다. 그래서 본 연구에서는 Y이온보다 이온반경이 큰 Nd이온으로 치환하였을 때에 전이온도  $T_c$ 에 대한 변화를 종래의 다른 La계의 원소들로 대체한 경우와의 일치여부를 알아보며, XRD와 적외선 투과율 측정을 통하여 구조적 변화를 알아보았다. 그리고 자화율과 자기임계 전류 밀도( $J_c$ ) 측정으로 부터 자기적 성질의 변화등도 알아보았다.

## 2. 실험

$Y_{1-x}Nd_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  시료의 합성은 고상 반응법을 사용하였다.  $Y_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $BaCO_3$  그리고 CuO의 분말을 mole비 대로 평량한 후 직경 1.5cm pellet으로 만든후 분당 500cc의 산소 분위기 속에서 920°C로 15시간 동안 소결시켰고 분당 600cc의 산소 분위기 속에서 12시간 동안 서냉시켰다. 시료의 구조는 X-ray 측정으로 부터 조사하였고, 전기저항은 four-point 측정방법으로 조사하였으며<sup>[7]</sup>, 시료의 전기적 인 접촉은 silver paste로 하였다. 적외선 투과율 측정은 소결이 끝난 pellet를 분쇄하고 포타슘 브롬아이드와 1:10의 비율로 혼합하여 5ton중/cm<sup>2</sup>의 압력을 가해 직경 1cm정도의 pellet을 만드는 KBr방법으로 하였고, 실온에서 파수범위 400-1000cm<sup>-1</sup>로 scanning하여 투과율을 측정하였다. 자화율 측정은 SQUID magnetometer를 이용하였다. 30K의 온도에서 자기장을 1.6Tesla까지 변화시켜 가면서 측정하였고, 자기임계 전류밀도( $J_c$ )는 자기이력 곡선의 폭으로 부터 Bean의 임계상태 모델을 이용하여 구했다.

## 3. 결과 및 논의

$Y_{1-x}Nd_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  계의 X-선 회절 무늬 변화를 그림 1에 나타내었다.  $Y_{1-x}Nd_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  계에 대한 결과는 잘 알려져 있는 바와 같이<sup>[8, 9]</sup>, 직방정계 (orthorhombic) 구조의 대표적인 peak들이 명확하게 나타나 있다. Peak들로부터 계산된 격자상수 변화와 cell volume의 변화가 그림 2에 나타나 있다. Y이온에 Nd이온이

치환되는 동안에 격자상수의 변화는 거의 선형적으로 증가했고, unit cell volume의 변화

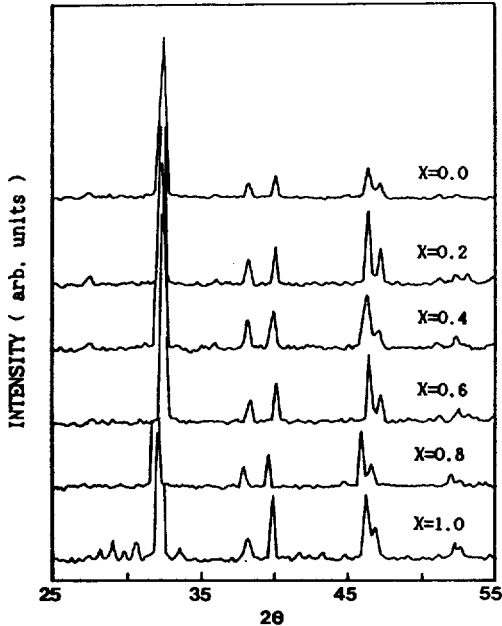


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of  $Y_{1-x}Nd_xBa_2Cu_3O_{7-y}$

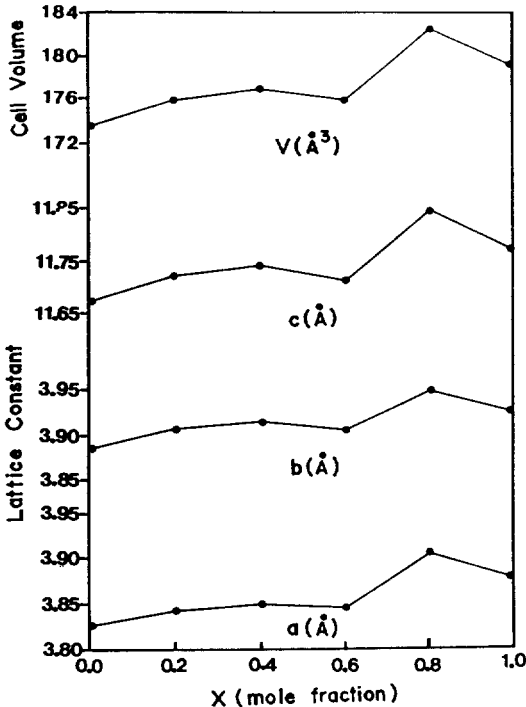


Fig. 2. Lattice constants and unit cell volume versus Nd concentration.

역시 선형적으로 증가하는 경향을 보였으나,  $x=0.6$ 과  $x=1.0$ 인 시료에서 anomaly 현상을 보였다. 격자 상수의 변화와 unit cell volume의 증가가 이렇게 나타나는 이유는 Y이온의 이온반경에 비해 Nd의 이온반경이 크기 때문에 Y 대신 Nd가 대체되는 경우 이와같은 선형적인 증가가 이루어지는 것으로 보인다. 그러나 부분적인 anomaly 현상은  $^{110}Cu$  원자가 (valence)와 산소수에서의 anomaly 결과로 생각해 볼 수 있다.  $Y_{1-x}Nd_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  계에서  $x$ 가 0.0-1.0으로 변했을 때의 저항 측정 결과는 그림 3에서 볼 수 있는 것과 같이, 매우 체계적인 모습을 보여주고 있다. 온도에 따른 저항의 변화는 Nd의 양이 증가함에 따라 불규칙적으로 증가하는 경향을 보였으며, 완전히 대체된 경우에는 감소하였다. 이렇게 Y 이온 대신 Nd이온으로 완전히 대체되었을 때 저항값이 감소하는 것은 Y이온보다 Nd이온이 전도성이 좋기 때문에 나타나는 현상이다. 또한 모든 시료들에 대해서 전이온도  $T_c$ 는 85.5-91K 범위에 있었다. Y이온에 희토류 원소인 Nd이온을 치환하는 경우에 있어서 전이온도  $T_c$ 는 다른 희토류 원소와는 달리 Nd양이 증가함에 따라서 약간 감소하는 경향을 보였다<sup>(11)</sup>.

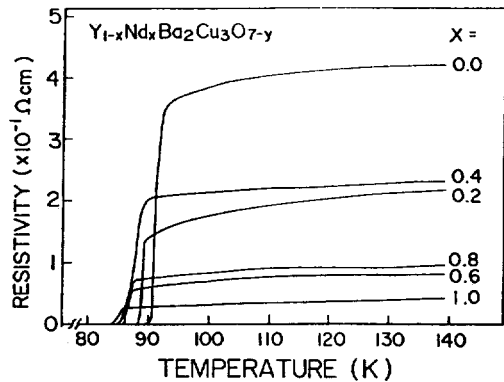


Fig. 3. Electrical resistivity versus temperature as a function of Nd content X in  $Y_{1-x}Nd_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  samples

그림 4는  $Y_{1-x}Nd_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  계에서의 치환양에 따른 적외선 스펙트럼 변화를 나타낸 것이다. 치환양에 따른 Cu(1)-O(4) stretching mode 범위는 472, 23-476, 85 $cm^{-1}$ 에 있었

고, x의 양이 증가함에 따라 Cu(1)-O(4) stretching mode 값들은 대체로 감소하는 경향을 보였으나, x=0.6과 x=1.0인 시료에서는 anomaly 현상이 나타났다. 이것은 Cu 원자와 O 원자로 이루어진 면의 decoupling으로 인하여 결합력이 약해지므로 원자간 거리가 짧아지는 것이다. 결과적으로 Cu 원자와 O 원자간의 진동이 약해지는 것으로 생각해 볼 수 있다. 또한 x=0.6과 x=1.0인 시료에서의 anomaly 현상은 결정 구조에 있어서 비등방성을 갖는 X-선 회절 결과에서의 격자상수와 unit cell volume의 anomaly 현상과 잘 일치했다. x=0.0, x=1.0인 시료들의 경우 472.23 - 618.87  $cm^{-1}$  범위에서 적외선 투과 peak가 컸다. 이렇게 적외선 투과 peak들의 투과가 크게 나타나는 현상은 특이할 정도의 low-lying plasmalike edge와 낮은 에너지의 전자적인 여기가 존재함을 나타내고<sup>[12]</sup> 이런 전자적인 특징으로 resonance는 강한 광학적 phonon에 의한 것이다. Cu-O bond (perovskite type 평면)는 낮은 frequency에서 일어남을 알 수 있었다. 치환량의 변화에 따른 Cu(1)-O(4) stretching mode 영역의 투과값으로 부터 Beer-Lambert 공식<sup>[13]</sup>을 이용하여 구한 흡수값은 치환량이 증가함에 따라 0.243-0.301 범위에 있으며, 이 값들은 표 1에 나타내었다.

그림 6은  $\pm 1.6$  Tesla의 자기장 영역에서의 자기이력 곡선이다. 이 곡선의 선형적인 구간

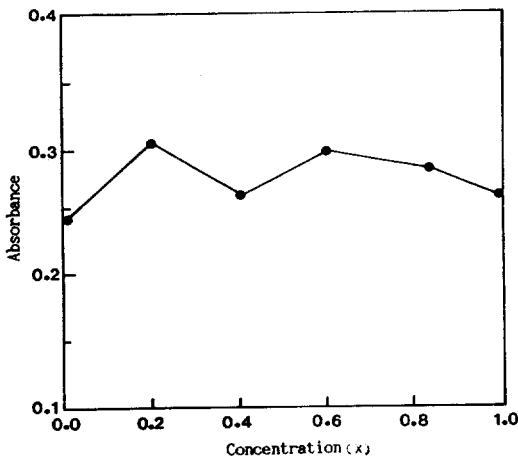


Fig. 5. Infrared absorbance of  $Y_{1-x}Nd_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  with the Y/Nd ratio(X)

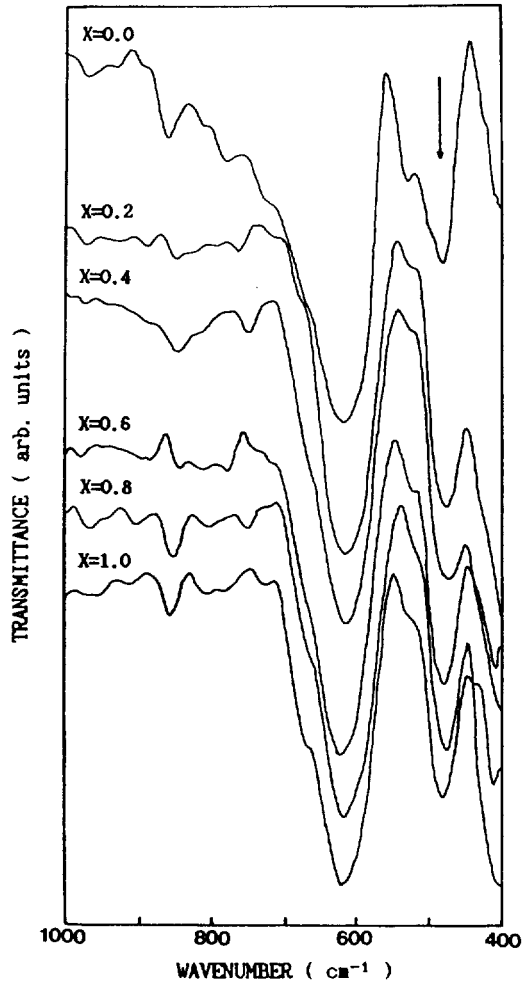


Fig. 4. IR transmittance spectra of  $Y_{1-x}Nd_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  with varying concentration X.

Table 1. Infrared absorbance of samples as a function of their Cu(1)-O(4) stretching mode.

X	$T_r(A)^*$	$T_b(A)^{**}$	$Cal(A)^{***}$
0.0	0.257	0.014	0.243
0.2	0.479	0.178	0.301
0.4	0.494	0.232	0.262
0.6	0.406	0.112	0.294
0.8	0.411	0.130	0.281
1.0	0.354	0.094	0.260

\*  $T_r(A)$ : 실제 투과에 대한 흡수값.

\*\*  $T_b(A)$ : baseline 투과에 대한 흡수값.

\*\*\*  $Cal(A)$ : 보정해 준 흡수값.

이 끝나는 지점의 자기장을  $H_{c1}$ 으로 가정하였을 때 구한  $H_{c1}$ 은 치환량의 변화에 따라 450-750 Oe 범위에 있었고, 반자성적인 자화율은  $-0.01943 - 0.00938 \text{ emu/cm}^3 \cdot \text{Oe}$  범위에 있었다.  $-4\pi M/H$ 에 의해서 결정되는 고온 초전도상의 양은 완전반자성으로 부터 기대되는 양의 11.8-24.4%에 있었다. 이상의 값들은 표 2에 나타내었다.  $H_{c2}$ 이하의 자기장에서

Table 2. Magnetic parameters in  $Y_{1-x}Nd_xBa_2Cu_3O_{7-y}$

x	$H_{c1}$ (Oe)	$-M$ (emu/g)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	$-x$ (emu/cm <sup>3</sup> Oe)	% P <sub>1</sub>
0.0	750	3.44329	3.9026	0.01792	22.5
0.2	540	1.19284	5.9107	0.01306	16.4
0.4	500	1.80175	3.5375	0.01275	16.0
0.6	570	1.07561	5.5871	0.01054	13.2
0.8	450	2.27617	3.8421	0.01943	24.4
1.0	500	0.93434	5.0192	0.00938	11.8

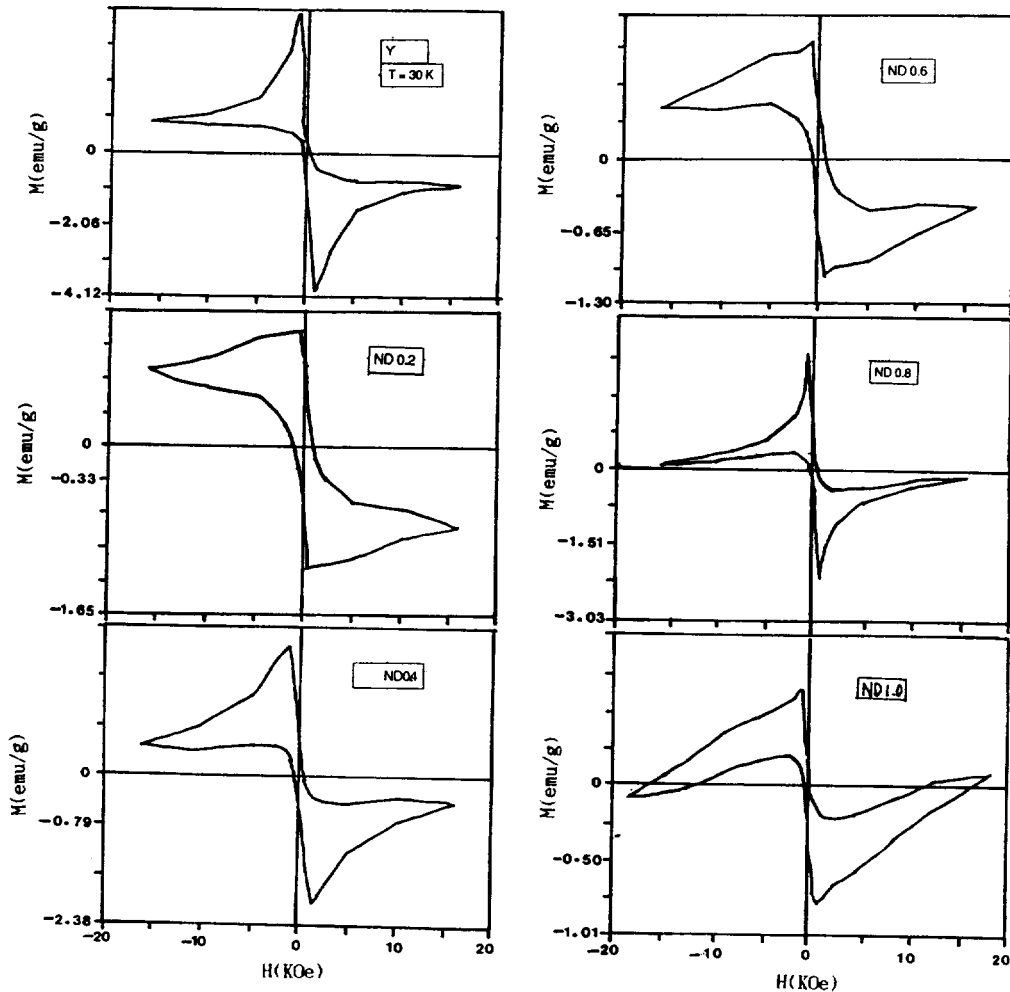


Fig.6. Magnetic hysteresis curves at 30K up to the maximum external field of 16KOe for  $Y_{1-x}Nd_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ .

자기이력 곡선은 magnetic ordering으로 인한 초전도성의 공존과 초전도 clusters의 flux trapping을 나타낸다. 초전도 glass 모델에서는 Josephson 결합으로 약하게 연결된 이웃

grain들 사이의 균일하지 않은 위상의 차이로 인해 외부 자기장이 가해지면 frustration이 발생하게 된다. 따라서 이것은 spin glass와 유사한 특성으로 낮은 온도에서 irreversible

한 자화율으로 인한 초전도 system을 설명할 수 있다고 Muller 등<sup>[14]</sup>에 의해서 제안되었다. 그림 7은 온도에 따른 높은 임계장(the Upper Critical Field:  $H_{c2}$ )을 나타내었다. 여기서 구한 온도에 따른  $H_{c2}$ 의 기울기는  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 인 시료의 경우는  $-16.7$  KOe/K이었으며, 이로 부터 OK에서의  $H_{c2}$ 를 WHH<sup>[15]</sup>공식을 이용하여 구했다. 또한 이러한 결과들을 이용하여 침투 깊이( $\lambda$ ), 간섭성길이( $\xi$ ) 그리고 Ginzburg-Landau 변수등을 구하였다. 이상의 값들은 표 3에 나타내었다.

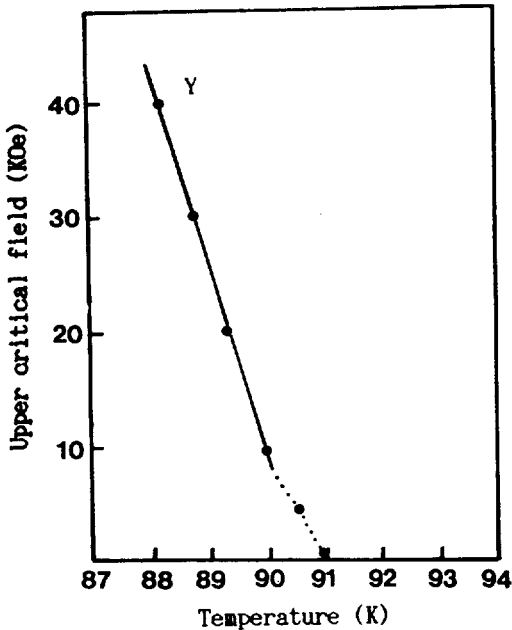


Fig.7. Temperature dependence of the upper critical field for  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$

Table 3. Values of the experimentally determined superconducting properties and derived GL-parameters for  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$  and  $Nd_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$

SE	$H_{c1}$ (Oe)	$T_c$ (K)	$H_{c2}$ (KOe)	$-(dH_{c2}/dT)_{T_c}$	$H_c$ (KOe)	GL $\xi$ (Å)	GL $\lambda$ (Å)	GL $\kappa$ (Å)
Y	750	91	1050	16.7	8.4	17	1577	88.4
Nd	500	85.5	13.7		1.34	1.5	1130	7.25

Bean에 의해 제시된 식<sup>[16]</sup>  $J_c = -30\Delta M/d$ 을 이용하여 임계전류밀도를 구했다. 위 식에서

d는 자기장에 수직한 시료의 직경이고  $\Delta M$ 은 자기장을 증가시킬 때와 감소시킬 때의 자화값의 차이이다. 외부 자기장에 변화에 따른 임계전류밀도는 그림 8에 나타내었다. 외부 자기장의 변화에 따라 임계전류 밀도는  $10^2$  -  $10^3$  A/cm<sup>2</sup> 범위에 있었다.

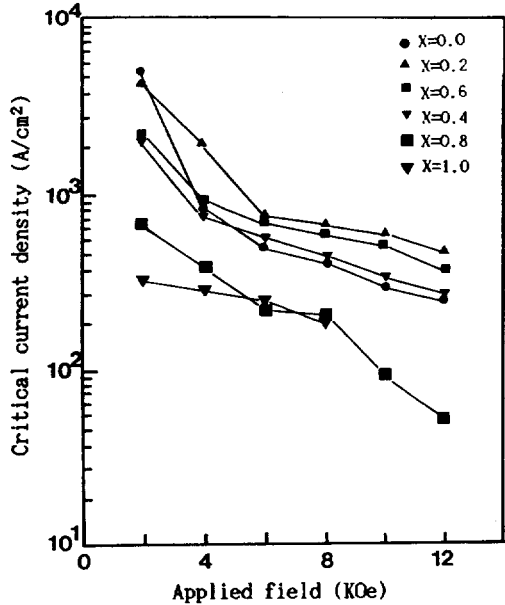


Fig.8. Field dependence of the critical current densities at 30K for  $Y_{1-x}Nd_xBa_2Cu_3O_{7-y}$

#### 4. 결론

고상 반응법으로 제조한  $Y_{1-x}Nd_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ 계에서 X-선 회절, SEM촬영, 저항측정, 적외선 투과율 측정, 자화율 측정 그리고 자기임계 전류밀도를 측정한 결과는 다음과 같다.

- 1) X-선 회절무늬 결과 모든 시료에서 적방 정계 구조를 이루고 있었다.
- 2) 전기 저항 측정에서 전이온도  $T_c$ 는 치환 양에 따라서 약간 감소하였다.
- 3) 적외선 투과율 측정에서 Cu(1)-O(4) stretching mode 범위는  $472, 23-476, 85cm^{-1}$ 에 있었고 치환양이 증가함에 따라서 Cu(1)-O(4) stretching mode는 대체로 감소하는 경향을 보였다. 이것은 Cu 원자와 O 원

자로 이루어진 면의 decoupling으로 인한 결합력이 약해지기 때문이다. 또한 날카로운 peak들은  $472.23 - 618.87\text{cm}^{-1}$  범위에 범위에 있었다. 이것은 낮은 에너지의 전자적인 여기가 존재함을 나타내는 것이다

4) 30K의 온도에서 측정한 자화율 결과로부터 반자성 정도는 11.8-24.4%범위에 있었고, 자기 임계전류밀도는 치환양의 변화에 따라서  $10^2 - 10^3\text{A/cm}^2$  범위에 있었다.

### 참 고 문 헌

- 1) M. K. Wu, J. R. Ashburn, 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, et al: Phys. Rev., B36, 3608(1987).
  - 4) T. Iwata, M. Hikita, Y. Tajima and S. Tsurumi: Jpn. J. Appl. Phys., 26, L2049(1987).
  - 5) B. T. Matthias, H. Shul, E. Coreuzwit: Phys. Rev. Lett., 1, 92(1959).
  - 6) P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Q. Wang, L. Gao, Z. J. Huang and J. Bechtold: Phys. Rev. Lett., 58, 1891(1987).
  - 7) K. Nahm, W. H. Kettler, M. Rosenberg and R. Wernhardt: J. Phys. F. Met. Phys., 17, 2085(1987).
  - 8) T. Siegrist, S. Sunshine, D. W. Murphy, R. J. Cava and S. M. Zahurak: Phys. Rev., B35 7137(1987).
  - 9) S. Sato, I. Nakada, T. Kohara and Y. Oda: Jpn. J. Appl. Phys., 26, L663(1987).
  - 10) R. J. De Angelis, J. W. Brill, M. Chung, W. D. Arnett, X. D. Xiang, G. Minton, L. A. Rice and C. E. Hamrin, Jr.: Solid State Commun., 64, 1353(1987).
  - 11) H. X. Lu, X. Y. Zhang, X. K. Gao, J. Wu and X. Y. Mao: I. J. Mod. Phys. B., 1, 461(1987).
  - 12) Z. Schlesinger, R. T. Collins and M. W. Shafiev: Phys. Rev., 35, 7232(1987).
  - 13) W. O. George, P. S. McIntyre: Infrared Spectroscopy (Wiley, New York, 1987), p. 230.
  - 14) K. W. Mller, M. Takashige and J. G. Bendnorz: Phys. Rev. Lett., 58, 1143(1987).
  - 15) N. R. Werthamer, E. Helfand and P. C. Hohenberg: Phys. Rev., 187, 295(1966).
  - 16) C. P. Bean: Phys. Rev. Lett., 8, 250(1962).
- (1991년 11월 22일 접수)



**김채욱**

1943년 2월11일생. 1966년 2월 한양대 물리학과 졸업. 1973년 2월 한양대 물리학과 석사. 1981년 2월 한양대 물리학과(이학박사). 1988년12월 미국 남일리노이대학 대우교수. 1992년 현재 한양대 물리학과 교수.



**김채욱**

1962년 4월15일생. 1985년 2월 명지대 물리학과 졸업. 1987년 2월 한양대 물리학과 석사. 1992년 현재 한양대물리학과 박사과정.



**김의훈**

1932년 3월 6일생. 1954년 2월 한양대 전기공학과 졸업. 1958년 2월 한양대 전기공학과 석사. 1966년 4월 일본 와세다대학 응용물리학과 파견연구원. 1972년 2월 한양대 물리학과(이학박사). 1992년 현재 한양대 물리학과 교수.