

고온 초전도 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+y}$ 물질에 Ag의 첨가에 따른 초전도특성 연구

송규정, 하홍수, 하동우, 오상수, 권영길, 류강식
한국전기연구원, 초전도응용연구그룹

The influence of Ag-additions on the superconducting properties of $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+y}$ materials

K.J. Song, H.S. Ha, D.W. Ha, S.S. Oh, Y.K. Kwon, and K.S. Ryu
Applied Superconductivity Research Group, Korea Electrotechnology Research Institute

e-mail: kjsong@keri.re.kr

Abstract - A series of superconducting $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+y}$ materials, containing Ag_x additions with molar fraction $x = 0, 0.05, 0.1, 0.3,$ and $0.5,$ have been studied. This study has showed that Ag additions lead to changes in superconducting properties of Hg-1201 materials. In addition, according to the amount of Ag_x additions with molar fraction x up to $0.5,$ both T_c and J_c of Hg-1201 materials generally decrease with Ag-content. These and other results are discussed in this paper.

1. 서 론

고온초전도체가 깨지기 쉽고, 유연성이 없는 세라믹스의 성질을 가지고 있기 때문에, 고온초전도체가 발견된지도 12 ~ 13년이 흘렀지만, 실용적인 응용에 있어 확실한 결과 없이, 아직도 많은 제약을 받고 있다. 그러나, 최근 1세대 선재로 알려진 "PIT(Powder-In-Tube)" 고온초전도선재 기술발전과 [1] 2세대 선재로 불리는 "YBCO-Coated Conductor" 기술발전으로 [2], 조금씩 고온초전도체가 안고있는 세라믹스의 근본적인 단점들을 해결할 가능성이 매우 높아지고 있다.

이와 더불어, 많은 과학자들은 아직도 세라믹스 성질을 함유한 고온초전도체 물질 자체에 연성과 전성이 향상된 금속성의 특성을 얻기 위하여, 여러 종류의 금속성 원소들을 고온초전도체들에 첨가함으로써 일어나는 물리적인 효과 및 특성연구를 수행 중에 있다. 일반적으로 금속성 Ag 원소가 고온초전도체들과 화학적으로 호환성이 좋은 금속성 원소들의 하나이다. 따라서, 고온초전도 선재 및 물질들의 제조에 있어서 종종 Ag 원소가 matrix 혹은 기판(substrate)으로서 가장 선호되는 듯하다.

많은 고온초전도체 중에서, Hg-산화물계의 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+y}$ (Hg-1201) 물질은 가장 간단한 구조를 갖는 고온초전도 물질의 하나이다. 결정 구조의 Unit Cell 내에 오직 하나의 초전도 전도층, 즉 CuO_2 층을 가지는 Hg-1201물질은 초전도 임계온도(T_c)가 90 K 이상으로 알려지고 있다 [3]. 그리고 구조적으로 Hg-1201물질은 YBCO처럼 chain들의 site들이 없고, Bi-2212처럼 distortion등이 없는 간단한 구조로서 하나의 평면 Cu-site를 가지는 tetragonal 구조와 P4/mmm 공간그룹을 가진다 [4].

따라서, 이러한 구조적으로 간단함과 비교적 높은 임계온도 때문에 Hg-1201물질은 고온의 제조공정 과정에서 금속성 Ag의 첨가에 따른 효과들의 연구는 이상적이다. Hg-1201 고온초전도 물질의 기본적인 intra-granular 특성들이, $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+y}$ 초전도 물질에 Ag를 첨가함으로써, 물리적 특성 변화가 일어난다. 예로서, 이들 $\text{Ag}_x\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+y}$ 시료들의 X-ray diffraction 연구 결과를 보면, 격자 상수 a 와 c 의 길이 수축으로 인하여, 결정 unit cell의 체적이 감소함을 알 수 있다 [5]. 따라서 고온초전도 물질을 합성 제조 시 높은 온도 하에서 Ag의 존재는 초전도 특성들을 변화시키는 어떠한 역할을 하게된다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 $\text{Ag}_x\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+y}$ 시료들은 다음과 같은 방법에 의하여 합성하였다. 먼저, Ba_2CuO_4 precursor를 BaO와 CuO 분말을 혼합(mixing)하고, 곱게 갈고(grinding), 압착(pressing)한 후, 열처리(heat treatment)하여 준비하였다. 그리고 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+y}$ 초전도 물질은 precursor와 HgO의 분말들을 혼합한 후, 열처리 과정을 통하여 제조 되었다. 금속성 Ag를 포함하는 최종적인 $\text{Ag}_x\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+y}$ 시료들은 stoichiometric $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+y}$ 물질을 $x = 0, 0.05, 0.1, 0.3,$ 그리고 0.5 등의 Ag-

몰(mole)-비율에 따라 Ag_2O 와 함께 잘아 혼합하여 만들었다. 각각 몰-비율의 시료를 pellet 형태로 압착하여 Ag-foil로 감싼 후, Quartz 튜브 안에 넣어 봉한 다음, 0.1 mbar 정도 진공을 유지하여 840 °C 온도에서 5시간 동안 annealing 하였다. 자세한 시료합성 방법과 이 실험에 사용한 시료의 구조 특성들은 이미 발표된 다른 논문들에 잘 언급되었다[5].

실험은 SQUID magnetometer (Quantum Design MPMS-7)를 이용하여 자기적 특성 연구를 주도적으로 수행하였다. polycrystalline $\text{Ag}_x\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+y}$ 시료들($x = 0(98.7 \text{ mg}), 0.05(86.5 \text{ mg}), 0.1(105.9 \text{ mg}), 0.3(106.7 \text{ mg}),$ 그리고 $0.5(98 \text{ mg})$)을 각각 Duco 접착제를 이용하여 얇은 Al-disk 위에 붙인 다음, 그것을 Mylar 튜브 안에 넣어 자기적 특성을 측정하였다. 먼저 저자기장에서 실험을 수행하기 전에, magnetometer 내에 있는 초전도자석을, 임계온도 이상으로 올림으로서 초전도자석을 이루는 코일 내에 붙잡힌(trap) flux를 제거하기 위해, reset 시켜 주었다. 그리고, 저자기장($H=4 \text{ G}$)을 걸어준 후, Meissner 상태의 자기 모우먼트(magnetic-moment)를 ZFC(zero-field cooled)와 FC(field cooled) 상태에서 측정하였다. 모든 실험치는 시료의 체적을 free-Ag의 성분을 고려한 초전도체의 질량으로부터 계산한 후, $M(\text{G}) = m(\text{Gcm}^3)/V(\text{cm}^3)$ 식을 이용한 자기자화도(magnetization: M)로 환산하여 표현하였다. 또한, 고온초전도 물질들의 mixed state, 즉 vortex state를 연구하기 위하여, 우선 시료를 자기장이 영인 상태에서 임계온도 보다 높은 온도로부터 서서히 냉각 시켜, 원하는 목표 온도로 안정화시킨 후, 이 안정된 온도에서 자기장의 세기 6.5 T 까지 자기장을 증가시키고 다시 감소시키는 방법으로 시료의 자기자화도(M)를 자기장의 변화에 따라서 측정하였다. 그리고, paramagnetic background 신호를 보정하기 위하여, 정상물질상태(normal state)의 자기 모우먼트를 임계온도부터 295 K 까지 온도와 자기장의 변화에 따라 측정한 후, 분석하여 임계온도 이하 저온도까지 예측 직선을 따라 보정하여 오직 초전도 물질에 의한 정확한 자기자화도의 물리량을 얻을 수 있었다.

3. 실험 결과 및 논의

고온초전도체 Hg-1201 시료의 임계온도(T_c)는, FC(field cooled)하에서 온도 변화에 따른 자기자화도(M)를 측정을 한 후, 이 실험결과의 $M(T)$ 곡선을 얻어, $M=0$ 부분까지 직선적 예측 선에 의해 만나는 점으로서 결정하였다. Fig.1은 Ag의 몰-비율에 따른, 각 초전도 시료들의 온도 변화에 따른 FC-자기자화도(M)를 저

자기장($H=4 \text{ G}$)을 걸어준 상태에서 얻은 곡선의 결과이다. 그리고, 앞서 설명한 방법으로 각-

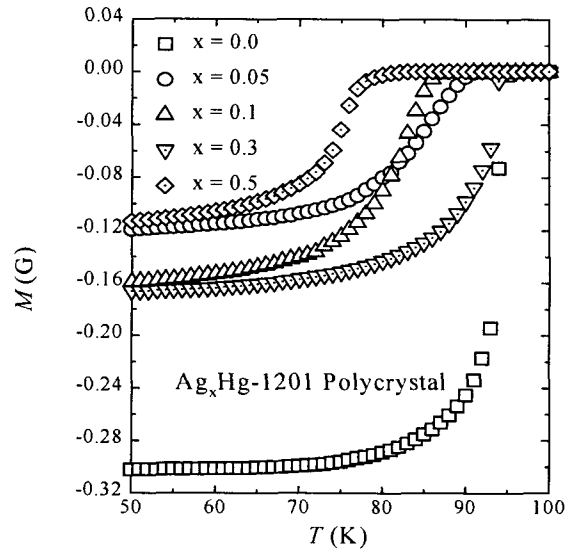


Fig. 1. Field Cooled magnetization versus temperature in an applied field $H = 4 \text{ G}$.

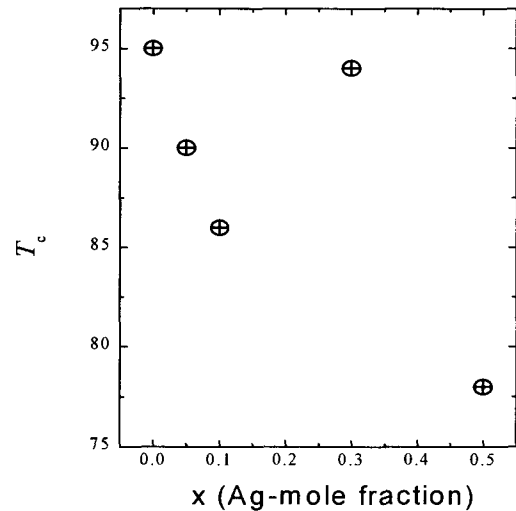


Fig. 2. T_c versus x (Ag-mole fraction)

각 초전도 물질들의 임계온도를 Fig.1로부터 결정된 결과를 Fig.2에 보여 주고 있다. 여기서 임계온도를 결정할 때 높은 온도에서 열적변동으로부터 기인하는 실험 곡선(Fig.1)의 일부 꼬리부분을 무시하였다.

Fig.2로부터 쉽게 알 수 있는 사실은, 일반적으로 Ag의 몰-비율이 $x=0.3$ 인 경우를 제외하고 Ag의 첨가된 양에 따라, 초전도 임계온도가 점진적으로 감소됨을 알 수 있다. 그러나 $x=0.3$ 일 때의 비정상 결과는 시료합성 시, 불순물 존재와 몰-비율이 정확하지 않을 가능성으로 설명 가능하다.

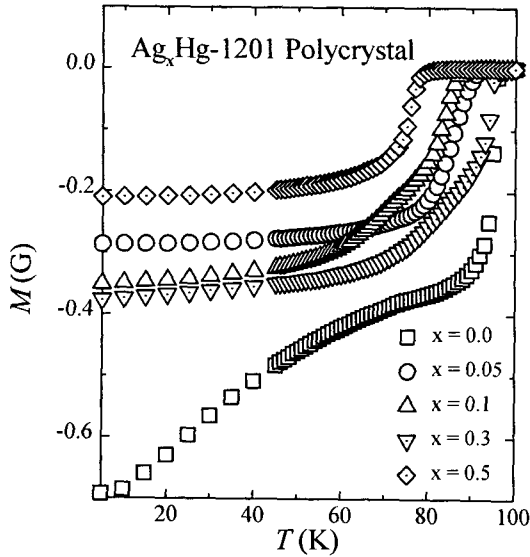


Fig. 3. ZFC(zero field cooled) M versus T in an applied field $H=4$ G.

그리고 Fig.3은 Fig.1의 FC 측정과 같은 방법으로 Ag의 몰-비율에 따른, 각각 시료들의 온도 변화에 따른 ZFC-자기자화도(M)를 저자기장($H=4$ G)을 걸어준 상태에서 얻은 곡선의 결과이며, Meissner 상태의 자기 모우먼트를 보여주고 있다. Fig.1에 보여준 것과 같이 FC-전이 곡선은 온도의 변화에 따라 비교적 매우 유연(smooth)하게 변화하지만, 그러나 Fig.3에 보여준 것처럼 ZFC-자기자화도(M) 곡선은 2-단계(two-step) 전이를 나타내주고 있다. 이러한 2-단계 전이 구조는 초전도 물질내의 grain들 사이에 전류 흐름의 분리(decoupling)에 기인한 것으로 설명된다[6]. 이러한 ZFC-자기자화도 곡선의 2-단계 구조는 Ag의 첨가된 몰-비율 양에 따라 점점 사라짐을 알 수 있다. 따라서, Ag의 몰-비율이 점점 증가하면 초전도 물질내의 grain들 사이 초전도전류 흐름(supercurrent flow)이 감소하고, grain들 사이의 연결(inter-grain coupling)이 약하여 짐을 알 수 있다.

또한, 앞서 설명한 것처럼 paramagnetic background 신호를 보정한 후, Ag의 몰-비율에 따른, 각각 $Ag_xHgBa_2CuO_{4+y}$ 시료들의 mixed state 자기자화도(M)를 얻었다. Fig.4는 $Ag_xHgBa_2CuO_{4+y}$ 들 중 $x=0.5$ 인 경우의 자기자화도 $M(H)$ 결과를 보여주는데, 온도($T=10$ K)가 저온일 때 자기자화도 $M(H)$ 의 비가역적(irreversible) 특성을 보여주며, 온도가 고온일 때, 즉 $T=60$ K인 경우, 자기자화도 $M(H)$ 은 거의 가역적(reversible) 특성을 보여주고 있다. 이런 가역적인 실험 현상의 연구 결과는 표준 국소적 London이론을 통한[7], 평형

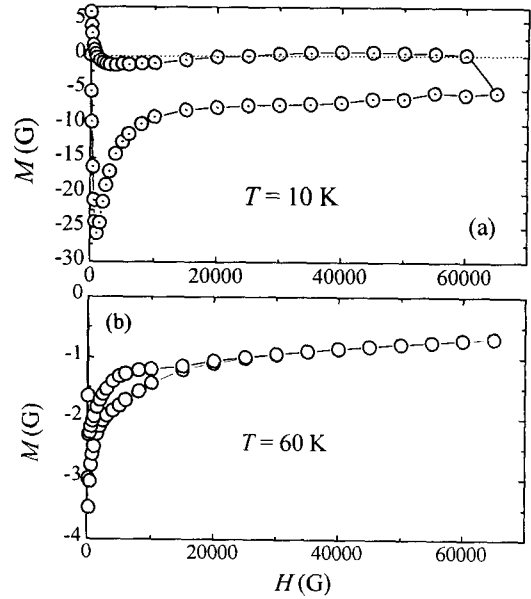


Fig. 4. The magnetization M versus magnetic field H, for poly crystalline $Ag_xHgBa_2CuO_{4+y}$ superconductor with $x=0.05$.

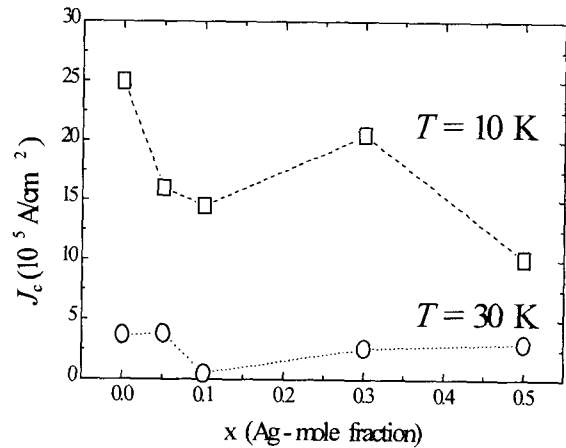


Fig. 5. J_c versus x (Ag-mole fraction) at $T = 10$ K and 30 K for $H = 1$ T.

자기자화도(equilibrium magnetization)를 도입하여 이미 보고 되었다[8]. 이와 더불어, 비가역적 실험결과로부터 먼저 Bean 임계상태 모델로부터[9], 실험에 사용된 시료의 원형전류(circulating current)의 평균 반경 $r = 1 \mu m$ 정도 가정 하에, 임계전류밀도(J_c)를 구할 수 있다. Fig.5는 Ag의 몰-비율에 따른 임계전류밀도(J_c)의 변화를 보여주는데, 분명한 진행 경향을 찾기가 쉽지 않을지라도, $x=3$ 인 경우를 제외하면, 대체적으로 Ag의 증가되는 양에 따라 임

계전류밀도가 점차적으로 감소함을 볼 수 있다.

일반적으로 이런 비가역적인 물리특성은 초전도체의 체적, 표면, 혹은 체적 및 표면의 모두에 흐르는 거시적인(macroscopic) 전류에 기인한다. Fig.4에 보여준 것처럼, 보통 Hg-산화물계 고온초전도체는 비-대칭적인 형태의 M(H)곡선을 얻게된다. 다른 고온초전도 물질의 대칭적인 M(H) 결과와는 다르게, 자기장 감소 영역에서 균일하게 거의 $M \sim 0$ 값을 가지는 비대칭 현상을 가진다. 이런 특수한 현상은 Hg-산화물계의 surface barrier-dominated system로 설명하고 있다[10]. 그리고 Prof. J. R. Thompson 등은 $Ag_xHgBa_2CuO_{4+y}$ 시료들의 이런 물리적 특성들을, Bean-Livingston 표면장벽(surface barrier)을 통한 pancake vortex들의 thermal flux creep이론[11] 등을 도입하여, 비가역적 자기특성들을 "표면장벽을 통한 pancake vortex들의 thermally activated tunneling" 항목으로 잘 설명됨을 보였다[8].

그러나 $Ag_xHgBa_2CuO_{4+y}$ 시료들의 실험 결과는 잘 설명되어지고 서로 일치되는 듯 보이나, Ag의 첨가된 양에 따른 M(H) 실험결과와 임계전류밀도(J_c)의 변화를 보면, 작지만 어느 정도의 "fishtail" 효과 등과 같은 설명하기 힘든 일부 복잡한 특성들을 함유하고 있음을 예측할 수 있다.

4. 결 론

금속성 Ag 원소를 Hg-1201에 첨가함으로써 고온초전도체 $Ag_xHgBa_2CuO_{4+y}$ 를 합성제조 할 수 있는데, 이들 고온초전도체들의 물리적 특성들이 Ag의 영향으로 어느 정도 변화함을 알 수 있다. 특히, Ag의 첨가되는 양에 따라 초전도 임계온도(T_c)가 점차적으로 감소하며, 아울러 임계전류밀도(J_c)도 감소되는 경향을 알 수 있다. 그러나, 자기자화도 M(H)결과에서 국소적인 극대치를 가지는 "fishtail" 현상 등으로 보아, 고온초전도체 $Ag_xHgBa_2CuO_{4+y}$ 시료들은 이해하기 힘든 일부 복잡한 특성들을 함유하고 있음을 알 수 있다.

[감사의 글]

이 논문의 저자(KJS)는 시료를 제공해주신 Dr. H.R. Khan과 실험적 및 물리적 논의를 해준 Prof. J.R. Thompson에게 감사 드립니다.

[참 고 문 헌]

[1] K. Heine, J. Tenbrink, and M. Thoner, Appl. Phys. Lett. 55, 2441, 1989; R. Flukiger, G. Grasso, B. Hensel, M. Daumling, R. Gldyshevskii, A. Jeremie, J.C. Grivel, and A. Perin,

"Bismuth Based High Temperature Superconductors," New York, 319, 1996.

[2] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno, and Y. Ikeno, Appl. Phys. Lett. 60, 769, 1992; X.D. Wu, S.R. Foltyn, P. Arendt, J. Townsend, C. Adam, I.H. Campbell, P. Tivari, Y. Coulter, and D.E. Peterson, Appl. Phys. Lett. 65, 1961, 1994; D.P. Norton, A. Goyal, J.D. Budai, D.K. Christen, D.M. Kroeger, E.D. Specht, Qing He, B. Saffian, M. Paranthaman, C.E. Klabunde, D.F. Lee, B.C. Sales, and F.A. List, Science 274, 755, 1996.

[3] N. Putilin, E.V. Antipov, O. Chmaissem, and M. Marezio, Nature 362, 226, 1993.

[4] J.L. Wagner, P.G. Radaelli, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, J.F. Mitchell, B. Dabrowski, G.S. Knapp, and M.A. Beno, Physica C 210, 311, 1993.

[5] H.R. Khan, O. Loebich, P. Fabricatore, A. Sciutti, and B. Zhang, Physica C 229, 165, 1994; H.R. Khan & O. Loebich, Physica C 254, 15, 1995.

[6] J.R. Thompson, D.K. Christen, H.R. Kerchner, L.A. Boatner, B.C. Sales, B.C. Chakoumakos, H. Hsu, J. Brynstad, D.M. Kroeger, J.W. Williams, Yang Ren Sun, Y.C. Kim, J.D. Ossandon, A.P. Malozemoff, L. Civale, A.D. Marwick, J.K. Worthington, L. Krusin-Elbaum, and F. Holtzberg, "Magnetic Susceptibility of Superconductors and Other Spin Systems," edited by R.A. Hein, T. Francaville, and D. Liebenburg, Plenum New York, 157, 1992.

[7] V.G. Kogan, M.M. Fang, and S. Mitra, Phys. Rev. B 38, 11958, 1988; F. London, "Superfluids" Vol.1, NY, 1950.

[8] J.R. Thompson, H.R. Khan, and K.J. Song, Physica C 272, 171, 1996.

[9] C.P. Bean, Phys. Rev. Lett. 8, 250, 1962; Rev. Mod. Phys. 36, 31, 1964.

[10] Y.R. Sun, J.R. Thompson, J. Schwartz, D.K. Christen, Y.C. Kim, and M. Paranthaman, Phys. Rev. B 51, 581, 1995; Y.C. Kim, J.R. Thompson, D.K. Christen, Y.R. Sun, M. Paranthaman, and E.D. Specht, Phys. Rev. B 52, 4438, 1995.

[11] L. Burlachkov, V.B. Geshkenbein, A.E. Koshelev, A.I. Larkin, and V.M. Vinoker, Phys. Rev. B 50, 16770, 1994.