

## 고온초전도체 $(Y_{1-x}Eu_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 의 초전도성

鄭元陽\* · 權正玉 · 趙銀暎 · 金英南<sup>†</sup> · 韓相穆<sup>†</sup>

강원대학교 화학과

<sup>†</sup>강원대학교 재료공학과

(1991. 6. 25 접수)

## Superconductivity of High $T_c$ Superconductor $(Y_{1-x}Eu_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

Won Yang Chung\*, Jung Ohk Kweon, Eun Kyung Cho, Keyung Nam Kim<sup>†</sup>,  
and Sang Mok Han<sup>†</sup>

Department of Chemistry, Kangweon National University, Chuncheon 200-701, Korea

<sup>†</sup>Department of Materials Science, Kangweon National University, Chuncheon 200-701, Korea

(Received June 25, 1991)

**요 약.** 고온초전도체  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 에서 Y를 Eu로 치환시킨  $(Y_{1-x}Eu_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ )를 제조한 후 물성변화를 관찰하였다. X-선 회절분석결과 모든 시료가 사방정계 구조를 갖고 있었으며  $x$ 값이 증가함에 따라 격자상수  $a$ ,  $b$  및  $c$ 도 증가하였다. 전기저항과 자화율측정으로부터 순수한 90 K 이상의 고온초전도상이 생성되었음을 알았으며,  $x$ 값이 커짐에 따라 임계온도가 상승하였다. 주사전자현미경을 사용하여 구한 낱알크기와 자화측정결과로부터 각각의 시료들에 대한 부피반자성자화율을 구하였으며,  $x$ 값이 커질수록 이 값은 감소하였다. Eu의 농도가 증가함에 따라 결정격자내의 Ba의 양이 감소됨을 EPMA로 확인하였으며, 이것은 부피반자성 자화율의 감소에 직접적인 영향을 주는 것으로 판단된다.

**ABSTRACT.** High  $T_c$  superconductor  $(Y_{1-x}Eu_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) were prepared and the physical properties were observed. XRD analysis showed that the structures of all the specimen were orthorhombic and the lattice parameters  $a$ ,  $b$  and  $c$  increased with the increasing  $x$  value. Electrical resistivity and magnetization measurements revealed that pure high  $T_c$  superconducting phases were formed at above 90 K. The critical temperatures increased with increasing the amount of Eu. From the measurement of magnetization and the size of the grains using SEM micrographs, volume diamagnetic susceptibilities for each specimen were calculated. These values decreased with the increasing  $x$  value. The composition of Ba in the lattice site decreased as the concentration of Eu increased, and this was confirmed by EPMA. It was found out that the volume diamagnetic susceptibility of each specimen was directly influenced by the composition of Ba in the lattice site.

### 서 론

임계온도가 90 K 이상인 고온초전도체 Y-Ba-Cu-O계가 Chu 등<sup>1</sup>에 의해 발견된 이후 결정구조, 전기 및 자기적 성질, 초전도 메카니즘 등에 관한 연구가 많이 이루어졌다. 특히 Y-Ba-Cu-O계를 이루는 각 원소들을 다른 원소로 치환 또는 첨가함으로써 발생하는 물리적 특성의 변화로부터 초전도성의 본질을 규명하려는 연구가 많이 수행되었다. Y 자리에

란탄족 원소들을 치환시킨 다음 란탄족 원소들의 농도변화에 따른 임계온도( $T_c$ )의 변화, 미세구조와 임계전류밀도( $J_c$ )간의 상호관계, X-선 회절분석에 의한 구조 및 격자상수에 관한 연구 등<sup>2-9</sup>이 보고되었다. 자기적 성질에 관한 것으로 Y를 Er 및 Dy 등의 자성불순물로 치환시켜 측정된 결과를 상자성 불순물을 갖는 종래의 초전도체에 관한 Abrikosov와 Gorkov 이론<sup>10</sup>으로 설명한 연구<sup>11</sup>결과도 보고되었다.

Cu를 Ti, Nb 또는 W 등으로 치환하였을 때 초전도 특성에 현저한 변화가 있음이 보고되었으며<sup>12,13</sup>, Ag로 치환시킨 시료의 표면저항이 크게 감소하였다. Ba를 K로 치환시킨 연구<sup>14</sup>결과 K의 양이 많아짐에 따라 임계온도가 변하였으며 점차로 다중상을 보이며 초전도성을 상실하였다.

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (123 화합물)에서 yttrium을 rare earth element로 점차 치환시키며 초전도 특성의 변화를 연구한 결과들은 다음과 같다. De Anglis 등<sup>4</sup>은  $Nd_{1-x}Y_xBa_2Cu_3O_{7-x}$ 에서  $x=0.01, 0.5, 0.9$  및 1.0으로 조성을 변화시키며 격자상수의 변화, 각 시료의 임계온도를 측정하였으며, SEM으로 표면형태를 관찰하였다. Okai 등<sup>15</sup>은  $(Pr_xY_{1-x})_{1+d}Ba_{2-d}Cu_3O_{7-x}$ 에서  $x > 0.5$ 일 때 격자상수, Curie-Weiss 상수, 산소의 함량 및 구리 원자가의 이상을 발견하였으며 초전도성을 상실함을 알았다. Taguchi<sup>16</sup>는  $Y_{1-x}Eu_xBa_2Cu_3O_{7-x}$ 에서 Eu의 조성변화에 따른 격자상수의 변화를 관찰하였으며  $x$ 가 증가함에 따라  $a, b$  및  $c$ 의 값이 증가하였다. 그러나 임계온도는  $x$ 의 변화에 거의 무관하였다. Wadayama 등<sup>6</sup>은  $Er_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 에서 임계전류밀도와 반자성 강도를  $x$ 의 함수로 측정하였을 때  $x=0.5$ 에서 최대값을 얻었다. Oota<sup>17</sup> 등은  $Y_{1-x}Lu_xBa_2Cu_3O_{7-x}$ ( $0 \leq x \leq 0.88$ )에서  $x$ 값이 커짐에 따라 격자상수와 임계온도가 약간씩 감소함을 발견하였다. X-선 회절분석 결과  $x \leq 0.50$ 에서 시료들은 순수하였으며,  $x > 0.50$ 일 때 2차상이 생성됨을 발견하였다. 또한 자화측정을 통하여 Meissner flux exclusion을 구하였으며  $x=0$ 일 때 61%,  $x=0.25$ 일 때 60%,  $x=0.50$ 일 때 45% 및  $x=0.75$ 일 때 36%임을 알았다. 유효자기모멘트는  $x$ 값과 더불어 증가하였으며, 이상의 결과로부터 Y자리에 대한 Lu의 치환이 Y면에 대한 disorder를 일으키고 Cu(2)-O 평면에 영향을 미쳐 평면상의 Cu의 유효자기모멘트를 증가시킨다고 하였다. Nahm 등<sup>18</sup>은  $(Y_{1-x}Er_x)Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 의 자화율측정과 전이온도측정을 통하여 임계온도, 유효모멘트 및 상자성 Curie 온도가  $x=0.4$ 일 때 이상성을 갖음을 발견하였다.

본 연구에서는 Y-Ba-Cu-O계에서 Y를 Eu로 일정 비율씩 치환시켜 최적조건에서 시료를 제조한 후 X-선 회절분석, 전기저항, SEM 및 자기적성질로부터 조성변화에 따른 초전도체의 결정구조 및 구조적인

특성, 임계온도, 미세구조, 및 임계전류 등의 특성들과 이들의 변화에 대해 알아보려고 한다.

## 실 험

본 실험에 사용한 시료는 ceramic method에 의하여 제조하였다. Aldrich사의  $Y_2O_3$ (99.99%),  $BaCO_3$ (99.98%),  $CuO$ (99.99+%) 및  $Eu_2O_3$ (99.99%)를 출발물질로 사용하였고  $(Y_{1-x}Eu_x)Ba_2Cu_3O_{7-x}$ ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ )의 조성을 갖는 화합물을 제조하기 위하여 출발물질들을 전기로에 넣고  $Y_2O_3$ 와  $Eu_2O_3$ 는  $800^\circ C$ 에서 12시간,  $BaCO_3$ 와  $CuO$ 는  $500^\circ C$ 에서 12시간 가열하여 흡착되어 있는 수분,  $CO_2$  등을 제거시킨 후 적당한 물비로 평량하였다. 이 혼합분말을 마노 막자사발(agate mortar)에 넣고 소량의 에탄올을 가해주며 장시간 갈아주었다. 잘 섞인 혼합분말을 원통형 전기로에 넣고 산소분위기에서 하소(calcination)시켰다. 이 때 전기로의 온도조절은 programmable controller(Rika Kogyo Co., Rex P-100)를 사용하였으며,  $3^\circ C$ /분의 일정한 속도로 승온하여  $920^\circ C$ 에 도달한 후 30시간 가열하였다. 생성물인 검은 분말은  $7t/cm^2$ 의 압력으로 pellet을 만든 후 다시 전기로에 넣고 산소분위기에서  $920^\circ C$ 로 30시간 소결(sintering)시킨 후 서서히 온도를 내려  $500^\circ C$ 에서 7시간 annealing하였다. 합성된 시료의 결정구조, 격자상수 및 다른 상(phase)이 존재하는지를 알아보기 위하여 secondary graphite monochromator가 장착된 X-선 회절분석기의 Cu K $\alpha$ 선(Philips Co., PW1700)을 사용하였으며,  $0.005^\circ/sec$ 의 주사속도로  $2\theta = 15^\circ \sim 65^\circ$ 의 범위에서 회절상을 얻었다. 제조된 시료의 임계온도를 알아내기 위하여 시료의 전기저항을 표준사단자 저주파수 교류(standard four probe low frequency ac method, 84 Hz)방법<sup>19</sup>으로 측정하였으며, Lock-in 증폭기(Stanford research system)와 디지털 온도계(Keithley 740 scanning thermometer)를 IBM PC와 접속(interface)시켜 시료의 전기저항을 온도의 함수로 얻었다. 직육면체 시료를 인듐(In)으로 네 개의 단자에 연결시킨 후 Copper block에 장치하여 액체질소에 넣어 시료의 온도를 내린 후 온도를 서서히 자연 상승시키면서 전기저항값을 얻었다. 시료의 free면과 fracture면은

주사전자현미경(SEM, Akashi SS130)을 사용하여 일정배율(2000배)에서 미세구조를 관찰하였으며, 제조된 시료들에서 성분들의 조성을 EPMA(Electron probe micro analyzer, JEOL Super Probe 733)로 분석하였다. 시료를 네 개의 단자에 연결시키고 액체질소를 사용하여 77 K로 온도를 낮춘 후 전위차 측정으로 날알간 임계전류밀도(Intergranular critical current density)를 결정하였으며, 자기적인 방법으로 날알내 임계전류밀도(Intragranular critical current density)를 구하였다. 77 K에서 시료의 자화곡선을 진동시편자화측정장치(VSM, LDJ 9500)을 사용하여 얻었다. 또한 액체헬륨으로 온도를 내리면서 SQUID(Quantum Design)를 사용하여 저온에서 시료의 자화율(susceptibility)도 측정하였다.

결과 및 고찰

조성에 따른 시료들의 X-선 회절도 중 일부는 Figs. 1~3과 같다. Eu가 일부 또는 전부 치환된 모든 시료들이 사방정계구조를 갖으며 순수한 123 phase

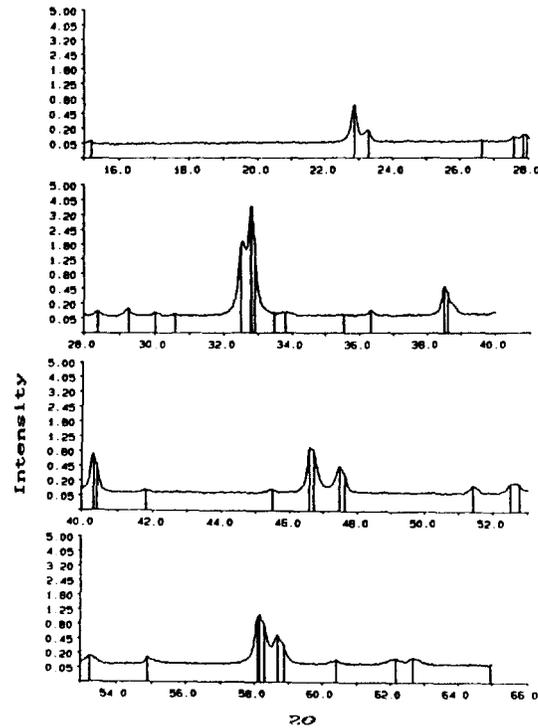


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of  $(Y_{0.4}Eu_{0.6})Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

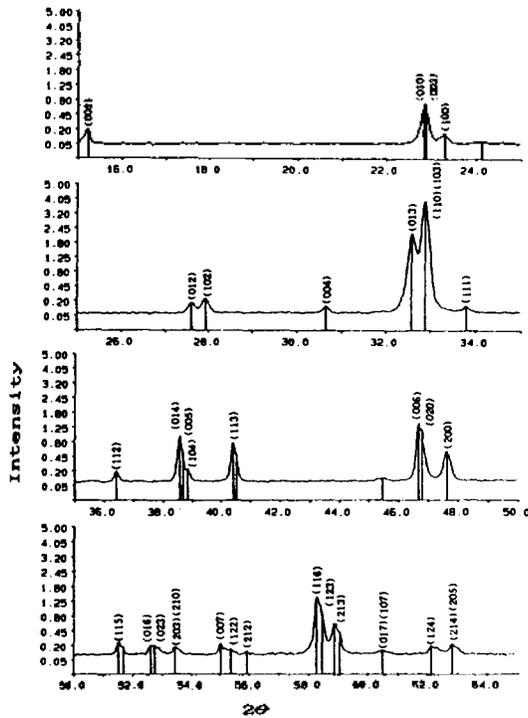


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of  $(Y_{1.0}Eu_{0.0})Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

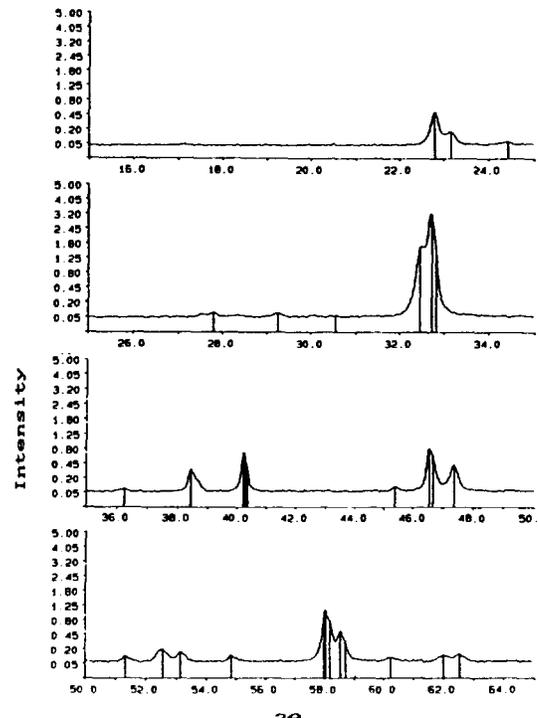


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of  $(Y_{0.0}Eu_{1.0})Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

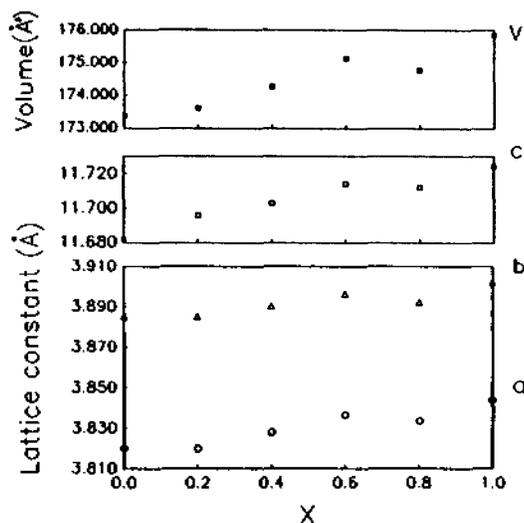


Fig. 4. Lattice parameters and volumes for the (Y<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> system.

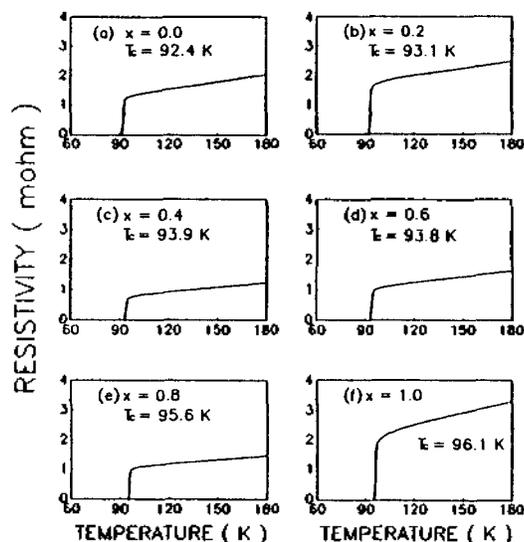


Fig. 5. Temperature dependence of the resistivity for the (Y<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> system.

임을 알 수 있다. Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, BaCuO<sub>2</sub> 등의 불순물상은 생성되지 않았으며, 최소자승법을 이용하여 구한 격자상수는  $a=3.820\sim 3.844$  Å,  $b=3.885\sim 3.902$  Å 및  $c=11.682\sim 11.724$  Å이었다. 이 값들은 Gallagher 등<sup>20</sup>이 보고한 순수한 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>에서의 격자상수  $a=3.816$  Å,  $b=3.883$  Å, 및  $c=11.698$  Å과 일치한다. 각각의 시료에 대한 격자상수 및 격자부피는 Fig. 4

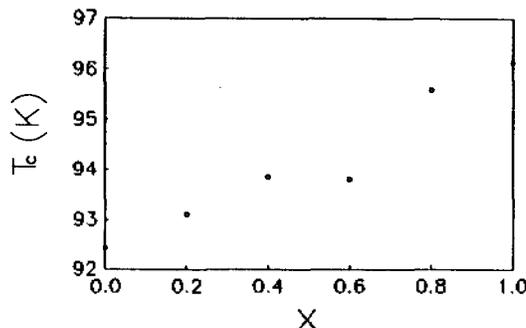


Fig. 6. Superconducting transition temperature of (Y<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> as a function of x.

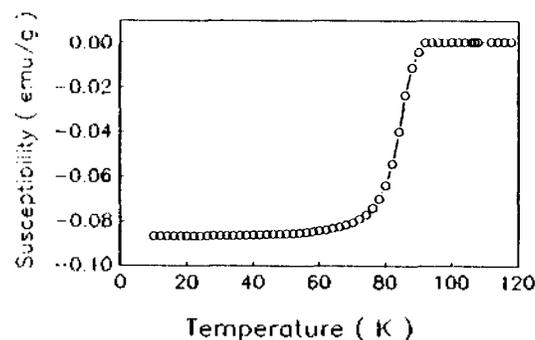


Fig. 7. Susceptibility as a function of temperature for the (Y<sub>0.6</sub>Eu<sub>0.4</sub>)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>.

와 같다. 격자상수  $a$ ,  $b$ ,  $c$  및 격자부피의 값은 치환된 Eu의 양에 비례하여 점차 증가하였으며 이것은 Y<sup>3+</sup>와 Eu<sup>3+</sup>의 이온반지름 차이에 기인한다고 생각되며, 약간의 편차는 있으나 근사적으로 Vegard<sup>21</sup>의 법칙이 잘 적용됨을 알 수 있다.

각 시료들의 임계온도를 정확히 결정하기 위하여 초전도상태(superconducting state)에서 상전도상태(normal conducting state)로의 변화를 전기저항 측정과 자화(magnetization) 측정을 통하여 관찰하였다. 각 시료들의 전기저항측정결과는 Fig. 5와 같으며, Eu의 조성변화에 따르는 임계온도의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 순수한 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>의  $T_c=92.4$  K이었고 Eu의 양이 증가할수록 임계온도는 상승하여 EuBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>의 경우  $T_c=96.1$  K에 달하였으며,  $\Delta T_c$ 는 2~3 K 정도로 임계온도 부근에서 시료들의 전기저항이 예리하게 변함을 알 수 있다. 본 실험에서 측정된 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>의 임계온도 92.4 K는 Cava 등<sup>22</sup>의 결과와 일치하며, EuBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>의

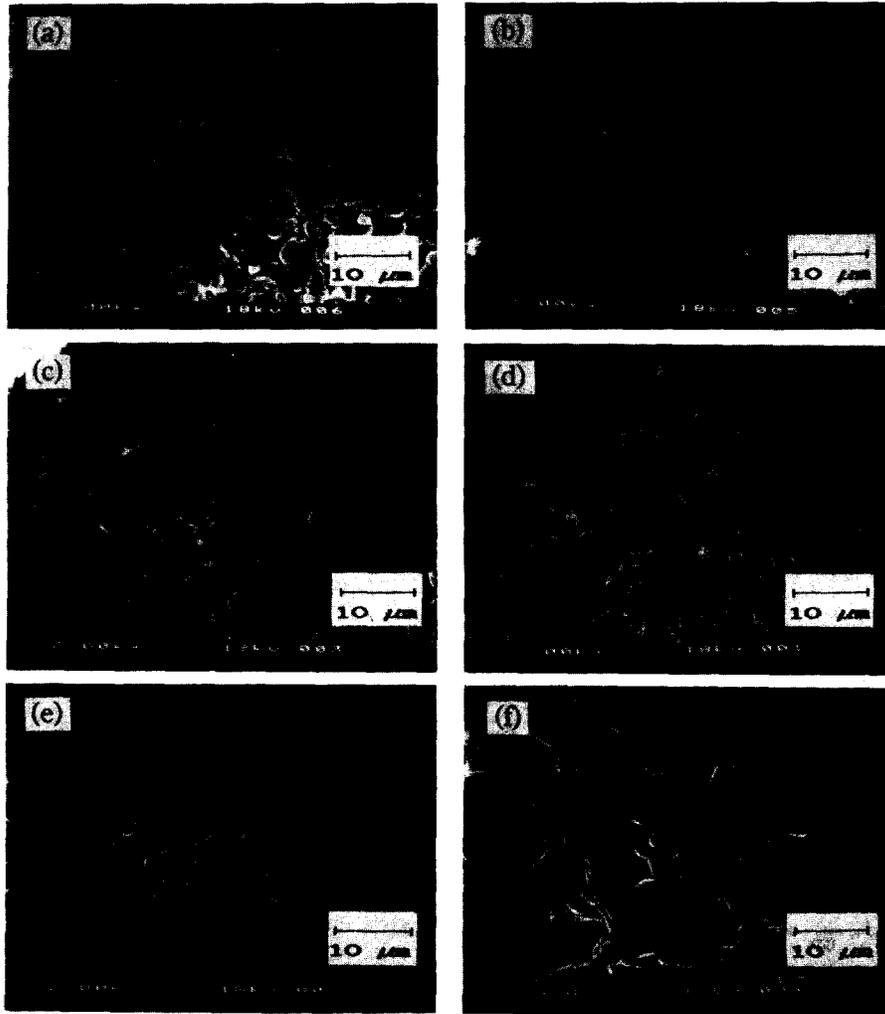


Fig. 8. SEM micrograph for the  $(Y_{1-x}Eu_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  system (a)  $x=0.0$ , (b)  $x=0.2$ , (c)  $x=0.4$ , (d)  $x=0.8$ , (e)  $x=0.6$ , (f)  $x=1.0$ .

임계온도 96.1 K는 Tarascon 등<sup>8</sup>의 결과인 94.9 K와는 차이가 난다. Tarascon 등<sup>8</sup>과는 X-선 분석결과에서도 약간의 차이가 있다. 즉 격자상수  $a$ ,  $b$ 값은 거의 같으나  $c$ 값은 그들이 11.704 Å, 본 연구에서는 11.724 Å이었으며, 따라서 격자부피도 차이가 난다. 본 연구에서 임계온도가 격자부피에 거의 선형적으로 비례함을 볼 때  $EuBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 의 임계온도인 96.1 K는 타당한 값으로 생각된다. 본 연구에 사용된 시료들 중  $(Y_{0.6}Eu_{0.4})Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 의 자화율(susceptibility) 측정결과를 Fig. 7에 도시하였으며, 임계온도 부근에서 온도가 낮아짐에 따라 자화율이 급속히

감소하며 턱이 없는 것으로 보아 임계온도가 60 K인 초전도상은 존재하지 않으며 임계온도가 90 K 이상인 순수한 초전도상으로 합성되었음을 알 수 있다. 임계온도 부근에서 시료들의 전기저항은 약 1 mohm-cm 전후로 측정되었으며, Eu의 조성변화에 연관지을 수 있는 전기저항값의 규칙성은 발견할 수 없었다. Tarascon 등<sup>7</sup>도 전기저항이 시료에 따라 다른 것은 제조 조건상의 문제이며 본성(intrinsic)이 아니라고 제안하였다. Y를 Eu로 점차 치환시켜 감에 따라 임계온도 역시 서서히 증가하지만 크게 증가하지 않는 것은 Y를 희토류 원소들로 치환시킬

때 나타나는 공통적인 현상으로 Y가 초전도성에 큰 영향을 미치지 못함을 나타낸다.

Fig. 8은 시료들의 표면을 SEM으로 관찰한 것이다. 이로부터 Jeffries<sup>23</sup>의 방법을 사용하여 낱알(grain)들의 평균 직경을 구하였는데 1.27×10<sup>-4</sup>~1.56×10<sup>-4</sup> cm의 범위내에 있었다. 시료들의 낱알간 임계전류밀도는 150~225 A/cm<sup>2</sup>의 범위내에 있었으며, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 시료에 대한 측정결과는 Fig. 9와 같다. 이 방법으로 측정된 J<sub>c</sub>는 낱알경계(grain boundary), 낱알 접촉강도(grain contact strength) 및 낱알경계에 생성된 높은 전기저항을 갖는 상에 의해 영향을 받을 수 있다.

시료에 가해지는 자기장에 따라 자기이력(magnetization hysteresis)을 측정하였으며 그 결과를

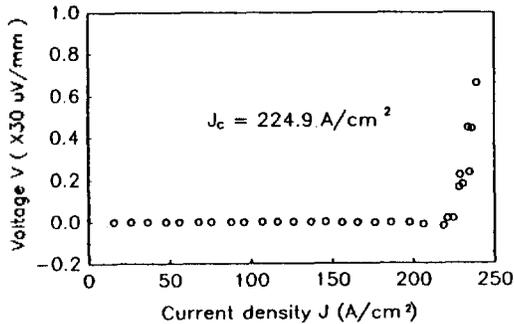


Fig. 9. Intergranular critical current density for the YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>.

Fig. 10 및 11에 도시하였다. 이 결과로부터 Bean의 critical state model<sup>24</sup>로 낱알내 임계전류밀도를 결정할 수 있다. 낱알들의 평균직경 값을 사용하여 얻어진 낱알내 임계전류밀도는 3.1×10<sup>4</sup>~3.6×10<sup>4</sup> A/cm<sup>2</sup> 값을 가졌다. 이러한 값들은 순수한 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 시료나, Y의 일부분을 Eu로 치환시킨 시료의 경우에도 고온초전도상이 잘 형성되었음을 나타내고 있다. 각 시료들의 밀도는 (Y<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>에서 x=0.0일 때 5.46 g/cm<sup>3</sup>, x=0.2일 때 5.02 g/cm<sup>3</sup>, x=0.4일 때 5.39 g/cm<sup>3</sup>, x=0.6일 때, 5.06 g/cm<sup>3</sup>, x=0.8일 때 4.82 g/cm<sup>3</sup> 및 x=1.0일 때 5.50 g/cm<sup>3</sup>이었다. 시료들의 반자성 자화율(diamagnetic susceptibility)과 밀도로부터 77 K에서 시료들의 부피 반자성 자화율(volume diamagnetic susceptibility)을 구하였으며, 그 값은 (Y<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>에서 x=0.0일 때 59%, x=0.2일 때 37%, x=0.6일 때 32% 및 x=0.8일 때 26%로 Eu가 많이 치환될수록 점차 감소하였다. Tarascon 등<sup>8</sup>에 의하면 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>와 EuBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>의 Meissner effect값이 같았는데(35%), 본 연구에서는 Y가 Eu로 일부분 치환되었을 때 그 값이 작아지고 있다. 각 시료들의 X-선 분석결과를 보면 2θ=15.3°에서 (002) 피크가 존재하며, Eu의 조성이 증가할수록 이 피크의 강도는 감소하였다. 피크의 강도는 결정구조를 반영하므로, Eu의 치환이 구조에 영향을 미치며 Meissner 효과의 감소에도 기여했을

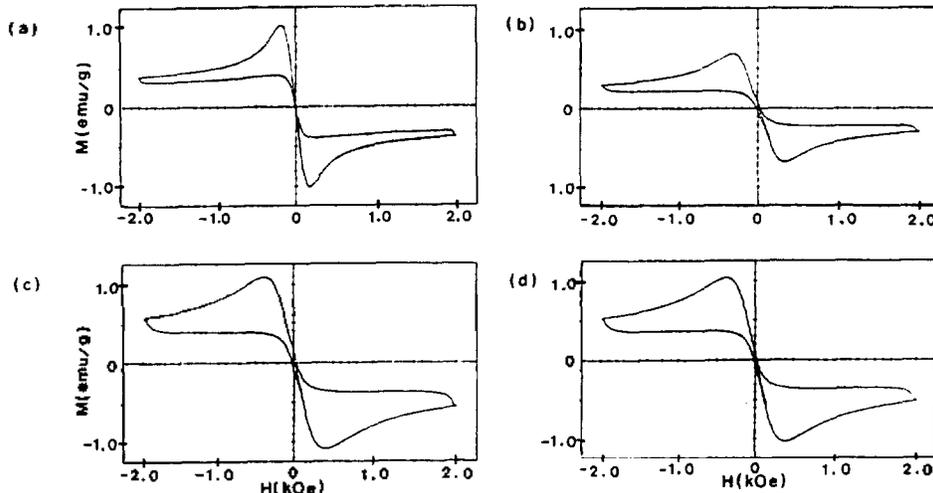


Fig. 10. Superconducting-state magnetization as a function of the lower magnetic field at 77 K of (Y<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>. (a) x=0.0, (b) x=0.2, (c) x=0.6, (d) x=0.8.

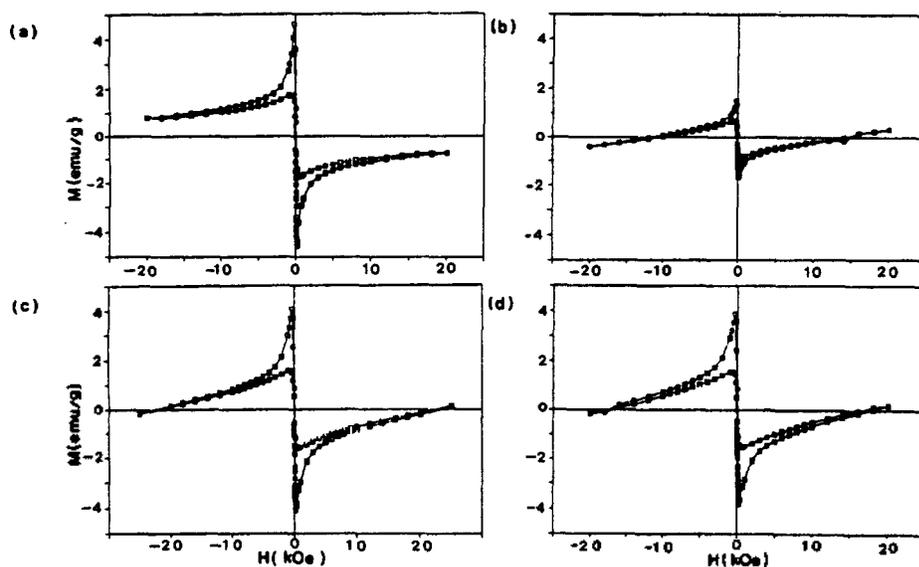


Fig. 11. Superconducting-state magnetization as a function of the higher magnetic field at 77 K of  $(Y_{1-x}, Eu_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ . (a)  $x=0.0$ , (b)  $x=0.6$ , (c)  $x=0.8$ , (d)  $x=1.0$ .

것으로 생각할 수 있다. 그러나 이 피크의 강도가 작으며 모든 시료에서 crystal symmetry가 그대로 유지되고 또한 결정형의 특성상 preferred orientation을 갖을 수 있으므로, Eu의 치환이 결정구조에 직접적인 큰 영향이 아닌 order-disorder 정도의 작은 영향을 미칠 수 있는 가능성은 있다. 실제로 c-축 방향으로의 구조적인 무질서는 생각할 수 있는데, 유로퓸(europium)은  $Eu^{2+}$  이온으로도 존재할 수 있으며, 이 때  $Ba^{2+}$  이온과의 이온 반지름을 비교해 볼 때  $Ba^{2+}$  자리에 치환될 가능성이 있다. 이 때 Ba site에 치환되는 Eu의 양은 최초 시료에 첨가되는 유로퓸의 양에 대략 비례할 것이므로, 이 점을 확인하기 위하여 EPMA 분석을 하였다. 전자 빔의 초점을 날알에 맞추어 단위 세포내 Ba의 조성을 산화물의 형태로 분석하였다. 각각의 시료에서 10개 썸의 위치를 무작위로 선택하여 분석한 결과를 평균하였으며, 그 결과는  $(Y_{1-x}, Eu_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  시료에서  $x=0.0$ 일 때 44.63%,  $x=0.2$ 일 때 44.48%,  $x=0.4$ 일 때 43.46%,  $x=0.6$ 일 때 40.66%,  $x=0.8$ 일 때 38.67%,  $x=1.0$ 일 때 39.25%이었다. Y대신 치환되는 Eu의 양이 증가할수록 사방정계 단위세포내에 존재하는  $Ba^{2+}$ 의 양이 감소하였다. 그러나  $x=1.0$ 인  $EuBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  시료에서 Ba의 조성이  $x=0.8$ 인 시

료의 Ba 조성보다 보다 커진것은 yttrium을 완전히 유로퓸으로 치환시켰을 때  $EuBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 의 생성이 다른 무엇보다 우선하기 때문으로 생각된다. 이 같은 EPMA 분석결과는 치환되는 유로퓸의 농도가 증가함에 따라 부피반자성자화율 값이 감소한 본 실험 결과를 설명할 수 있는 하나의 중요한 증거가 될 수 있다.

본 연구는 1989년도 문교부지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구 되었으며 이에 감사드립니다. 연구를 수행하는 과정에서 분석에 많은 도움을 주신 동서산업 신소재 연구소 김은옥 소장님과 표준연구소 이규원님께 감사드립니다.

#### 인 용 문 헌

1. 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**, 908 (1987).
2. I. Taguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1058 (1988).
3. P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, J. Bechtold, K. Forster, and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1891 (1987).

4. 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).
5. C. Ning, G. Weiyang, Z. Jiagi, and C. Xichen, *Solid State Commun.*, **65**, 333 (1988).
6. Y. Wadayama, K. Kudo, A. Nagata, K. Ikeda, S. Handa, and O. Izumi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L 561 (1988).
7. J. M. Tarascon, L. H. Greene, B. G. Bagley, W. R. McKinnon, P. Barboux, and G. W. Hull, "Novel Superconductivity", 1st Ed., p. 705, S. A. Wolf and V. Z. Kresin, Ed., Plenum, New York, U.S.A., 1987
8. J. M. Tarascon, W. R. Mckinnon, L. H. Greene, G. W. Hull, and E. M. Vogel, *Phys. Rev.* **B36**, 226 (1987).
9. Y. Ueda, A. Mitushima, H. Toda, N. Kojima, M. Yoshikawa, and K. Kosuge, *Mat. Res. Bull.*, **23**, 1409 (1988).
10. A. A. Abrikosov and L. P. Gor'kov, *Sov. Phys. JETP*, **12**, 1243 (1961).
11. K. Nahm, J. S. Kim, K. B. Lee, D. W. Shong, B. Y. Cha, and C. K. Kim, *J. Mat. Sci.*, **25**, 1762 (1990).
12. K. Okura, K. Ohmatsu, H. Takei, H. Hitotsuyana, and T. Nakahara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L655 (1988).
13. M. Kuwabara and N. Kusaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1504 (1988).
14. 장민수, 노지현, 김형국, 이형철, 성낙언, 구영선, 김성래, "Proceeding of the 10th Workshop on High  $T_c$  Superconductivity", p. 86, 고온초전도연구협의회, Ed., 1989.
15. B. Okai, M. Kosuge, H. Nozaki, K. Takahashi, and M. Ohta, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L41 (1988).
16. I. Taguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1058 (1988).
17. A. Oota, Y. Sasaki, M. Ohakubo, and T. Hioki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1425 (1988).
18. K. Nahm, J. S. Kim, K. B. Lee, B. Y. Cha, and C. K. Kim, *J. Mat. Sci. Lett.*, **8**, 1003 (1989).
19. K. Nahm, W. H. Kettler, M. Rosenberg, and R. Wermhardt, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **10**, 2459 (1987).
20. P. K. Gallagher, H. M. O'bryan, S. A. Sunshine, and D. W. Murphy, *Mat. Res. Bull.*, **22**, 995 (1987).
21. A. R. West, "Solid State Chemistry and Its Applications", John Wiley & Sons Inc., 1984, p. 367.
22. R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. van Dover, D. W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J. P. Remeika, E. A. Rietman, S. Zahurak, and G. P. Espinosa, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1676 (1987).
23. Z. Jeffries, *Chem. Met. Engrs.*, **16**, 503 (1917).
24. C. P. Bean, *Rev. Mod. Phys.*, **36**, 31 (1964).