

## 하소 조건 변화에 따른 YbBaCuO 초전도체의 특성연구

### A study on Properties of YbBaCuO Superconductor with various calcination conditions

이 영매\* 명지대학교 전자공학과  
박 정철 경원전문대학 전자과  
소 대화 명지대학교 전자공학과

Lee Ying-mei\* Dept. of Electronics Eng., MyungJi University in Korea  
Park Jung-cheul Dept. of Electronics, Kyungwon College in Korea  
Soh Dea-wha Dept. of Electronics Eng., MyungJi University in Korea

#### ABSTRACT

In this paper, to obtain the YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> superconductor, the mixed powders of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, CuO and Yb<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>, BaCuO<sub>2</sub> were used and the various calcining conditions were applied for the 123 phase of YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>. Samples were prepared by the mixed oxide method and calcined with various temperatures of 880°C~910°C. It was observed that the distribution of YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> phase which was calcined at 900°C for 12 hours and 99 hours. But the result of long time calcination(99 hrs), the 123 phase of YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> was existed between 890°C and 910°C. And the best case could be obtained at the calcination temp. of 900°C from the mixed powder of Yb<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> and BaCuO<sub>2</sub> which were prepared individually.

#### 1. 서론

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>의 발견이후 용융-응고법으로 방향성이 좋은 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> 초전도체<sup>[1,2]</sup>를 제조하는 많은 연구가 진행되어왔고 10<sup>5</sup>A/cm<sup>2</sup>(0H, 77K)<sup>[3]</sup>를 초과하는 임계전류밀도를 얻어낸 연구 결과들이 보고되었으며, 또한 Y를 희토류원소로 대체한 ReBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> (Re:희토류금속)형<sup>[4,5]</sup> 초전도체의 많은 연구들이 진행되어왔다.

최근에는 비교적 낮은 용융온도(약 979°C)<sup>[6,7]</sup>의 YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> 초전도체를 얻기 위한 연구도 수행되어왔다<sup>[8,9]</sup>. 그러나 BaCO<sub>3</sub>의 분해온도가 비교적 높고, BaCuO<sub>2</sub>와 Yb<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>화합물의 화학적 성질은 상대적으로 안정하기 때문에 단상의 YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>를 합

성하는데는 많은 어려움이 있다. 본 논문에서는 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaCO<sub>3</sub>-CuO체계를 고상반응을 통해 단상의 YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>로 합성하는데 연구목적울 두었으며, 여러가지 하소조건에 따라 얻은 화합물에 대한 분석을 통해, 화학적 평형상태의 유지 조건에 의한 단상의 YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> 초전도체 합성을 시도하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1 시료의 합성

시료의 합성을 위한 하소는 SiC튜브형 전기로를 사용하였으며, 실험에 사용된 재료는 표1과 같다.

표1. 재료 및 생산지

Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99%	중국구강유색금속공장
BaCO <sub>3</sub>	99%	Junsei Chemical
CuO	99%	Aldrich, USA

본 실험에서 초전도체 YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>의 제작과 함께 Yb<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>, BaCuO<sub>2</sub>도 함께 제작하여 결합방법 및 조건에 대한 실험도 병행하였다. 시료로 사용된 각 화합물의 원소비는 각각 Yb : Ba : Cu = 1 : 2 : 3, Yb : Ba : Cu = 2 : 1 : 1, Ba : Cu = 1 : 1 이다. 각각의 비율로 구성된 시료들은 마너유발을 사용하여 약 2시간 동안 혼합한 후, 분말의 형태로 880℃의 온도조건에서 24시간 하소하였다. 하소가 끝난 시료는 로빙시킨 후 다시 마너유발에서 분쇄, 혼합하였다. 1차 하소가 끝난 시료는 5ton/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 직경 12mm, 높이 3mm인 펠렛형태로 시편을 만들어 2차 하소하였다.

### 2.2 X-ray 회절분석(XRD)

시편에 대한 XRD분석은 PW710BASED 회절분석기로 측정하였다. 각각의 온도에서 하소한 초전도체 시편을 갈아서 그 분말을 XRD분석하였고, 그 결과 YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> 및 Yb<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>과 BaCuO가 확인되었다. 실험중에 생성되는 Yb<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>과 BaCuO<sub>2</sub>의 분석을 위하여, Yb<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>과 BaCuO<sub>2</sub>의 분말을 별도로 합성하여 XRD분석을 하였으며, 그 결과는 그림 1, 2의 X-ray 스펙트럼분석과 같다. 이때 Yb<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>과 BaCuO<sub>2</sub>를 합성하는 화학방정식은 식 (1), 식(2)와 같다.

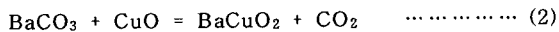
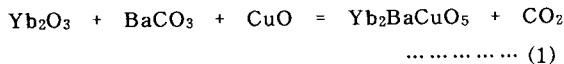


그림1, 그림2는 합성한 Yb<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>, BaCuO<sub>2</sub>분말의 X-ray 스펙트럼으로써 표준 스펙트럼과 비교한 결과 서로 일치하였다.

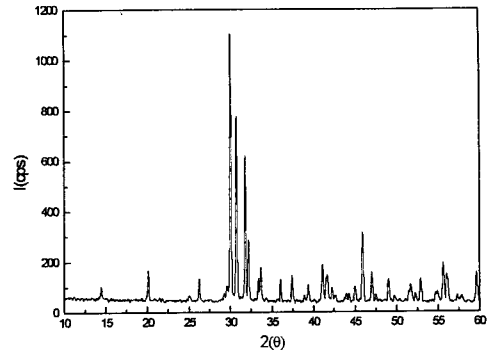


그림1. Yb<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>의 X-ray 스펙트럼

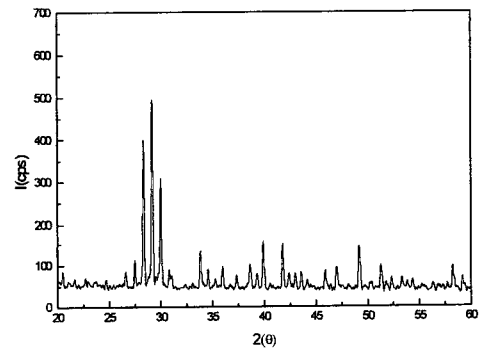


그림2. BaCuO<sub>2</sub>의 X-ray 스펙트럼

## 3. 결과 및 검토

### 3.1 YbBaCuO의 합성

Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaCO<sub>3</sub>-CuO계의 시료를 Yb : Ba : Cu = 1 : 2 : 3의 비로 혼합하여 각각 880℃, 890℃, 900℃, 910℃에서 24시간 하소한 후 얻은 분말을 XRD분석한 결과를 그림3에 나타냈다. 위의 분말들을 그림1, 그림2의 단상 Yb<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>와 BaCuO<sub>2</sub>의 X-ray 스펙트럼과 비교하여 각각의 온도에서 합성한 화합물의 성분들을 분석, 확인하였다. 그림3으로부터 하소온도가 상승함에 따라 Yb<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>와 BaCuO<sub>2</sub>의 대표적 패턴의 피크는 점점 낮아지고 YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>의 피크는 높아진다는 것을 알 수 있다.

그러나 910℃에서 하소한 시편인 YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>의 특징 피크는 오히려 낮아졌고 Yb<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>와 BaCuO<sub>2</sub>의 특징 피크는 상대적으로 높아졌다.

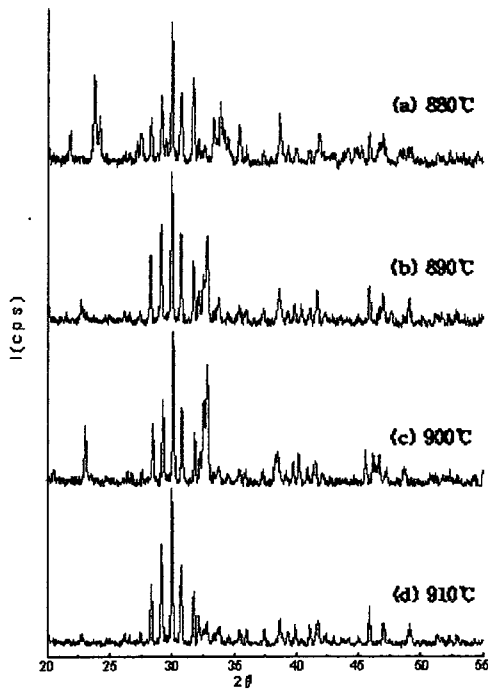
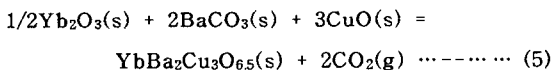
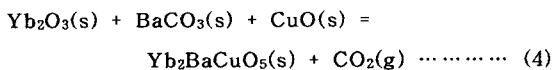
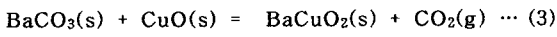


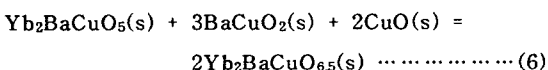
그림3. 880℃(a), 890℃(b), 900℃(c), 910℃(d)에서 24시간 하소한 샘플의 XRD분석

이것은 YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>가 910℃ 근처에서 일부 분해된 결과로써 위의 분석을 종합하면 다음과 같은 고체 화학적 반응식을 얻을 수 있다.

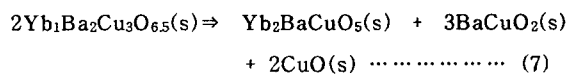
880℃ 이전의 화학적 반응:



880℃~900℃ 사이의 화학적 반응은 위의 반응 외에 식(6)과 같은 반응이 병행된다.



910℃에서 원료의 배합 및 화학적 반응에 의한 생성물의 분석으로 보아 반드시 필요한 CuO의 양이 일부 용출되어 부족하므로 스펙트럼에서 CuO의 특징 피크를 거의 찾아볼 수 없었다. 또한 910℃에서 YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>의 대표적 패턴피크는 감소하고 Yb<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>와 BaCuO<sub>2</sub>의 특징 피크는 증가하는데 이것은 YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>가 분해반응을 일으켰기 때문이다. 이 분해반응식은 식(7)과 같다.



실험중, 하소 온도가 910℃일 때 시편을 꺼내어 보면 표면에 액상이 응고된 현상을 볼 수 있었으며, 이러한 현상은 910℃의 하소조건에서 BaCuO<sub>2</sub>와 CuO는 이미 액상으로 나타난다는 것을 알 수 있다. 시편을 신속히 응고시켰을 때 반응식(7)의 역반응은 진행될 수 없다. 그 이유는 반응식(7)의 역반응은 포정반응(包晶反應) 즉 액체상태의 반응물질이 확산하여 고체상태의 Yb<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>와 반응을 하기 때문이다. 이포정반응은 고온상태에서 시편의 냉각속도가 매우 느린 경우에만 일어난다고 확신할 수 있다. 이러한 이유로 인해 일반적으로 1℃/h~2℃/h의 느린 냉각속도가 요구된다. 시편을 910℃에서 급속히 로에서 꺼내면 Yb<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>는 분해되고, 생성된 Yb<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> 및 BaCuO<sub>2</sub>는 시편 중에 남게 되어 XRD스펙트럼의 결과에서 YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>의 대표적인 패턴값은 낮아지고 Yb<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>와 BaCuO<sub>2</sub>의 대표적인 패턴값은 올라가는 것을 알 수 있으며, CuO는 용융상태에서 밖으로 흘러나옴으로 인하여 함량이 부족하게 된다는 것을 알 수 있다.

### 3.2 YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.5</sub> - Yb<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> - BaCuO<sub>2</sub> - CuO 계의 고상반응의 화학적 평형

그림3에서의 XRD분석으로부터 880℃~910℃의 온도범위내에서 4가지 물질 즉, Yb<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>, YbBaCuO<sub>5</sub>, BaCuO<sub>2</sub> 와 CuO가 들어 있고, 더 높은 온도에서는 단상의 YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.5</sub> 화합물을 얻을 수 없다는 것을 알 수 있다.

(1) 반복 연마 합성법

880℃, 890℃, 900℃의 3가지 온도조건하에서 총 99시간동안 약 12시간의 간격으로 7번을 꺼내어 연마한 다음 프레스성형하여 다시 로에서 하소시킨다. 이렇게 반복 연마-성형-하소하여 얻어낸 3가지 시편을 갈아서 그 분말을 XRD측정한 결과 그림4와 같은 스펙트럼을 얻었다.

880℃에서 시편을 하소한 경우는 온도가 낮아 반응이 충분히 진행되지 못하여  $Yb_2BaCuO_5$ 와  $BaCuO_2$ 의 함량은  $YbBa_2Cu_3O_x$ 보다 많았다.

890℃와 900℃의 온도 조건에서는 거의 동일한 XRD스펙트럼을 얻어냈다. 이것은 이 온도하에서 식(6)과 같이 반응이 평형상태를 유지되기 때문이다. 식(6)에서 고체화학반응 속도와 고체분해반응 속도는 같고 이때 시편내에는 이 4가지 물질이 공존하게 된다.

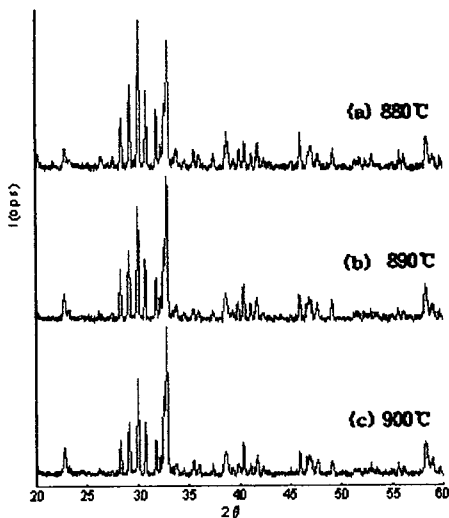


그림4. 880℃ (a), 890℃ (b), 900℃ (c)에서 99시간 하소한 샘플의 XRD분석

(2) 단계별 합성법

단계별 합성 방법은 먼저 중간 화합물을 생성시키고 중간화합물로부터 얻고자하는 화합물  $YbBa_2Cu_3O_x$ 를 생성시키는 방법이다.

본 실험에서는 먼저 반응식(1), (2)와 같은 반응으

로 중간화합물  $Yb_2BaCuO_5$ 와  $BaCuO_2$ 를 얻어내고 반응식(6)과 같은 반응으로  $YbBa_2Cu_3O_x$ 를 얻었다.

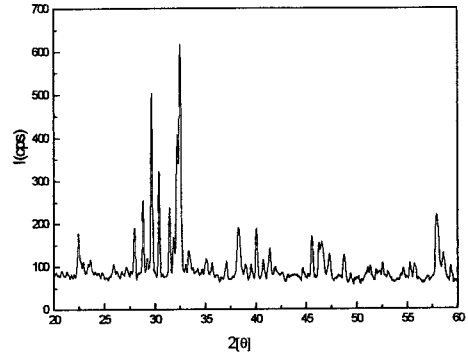


그림5 단계별로 결합한 방식 (211상을 123상으로 하소 변형 시킨 것)

하소온도 900℃에서 총 50시간 이상 하소시 반응을 충분히 시키기 위하여 3차례 로에서 연마하고, 프레스성형한 후 로에서 재차 하소시킨다. 하소가 끝난 시편을 분말상태로 XRD분석하여 그림 5와 같은 결과를 얻었다.

단계별 합성법으로 얻어낸 스펙트럼곡선은 그림 4중 890℃와 900℃에서 하소한 샘플의 스펙트럼과 거의 비슷함을 알 수 있다. 반응물중 일부는  $YbBa_2Cu_3O_x$ 를 생성하였고 나머지 일부는 그대로 남아 있으므로 결국 시편에는 4가지 화합물  $YbBa_2Cu_3O_{6.5}$ ,  $YbBa_2CuO_5$ ,  $BaCuO_2$ ,  $CuO$ 가 공존한다.

4 결론

본실험에서 몰비를  $Ya: Ba: Cu = 1: 2: 3$ 로 혼합하여 하소를 시킨 결과

- (1) 화합물의 용융온도 근처 890℃, 900℃에서, 여러번의 연마와 프레스성형과정을 거쳐 단상의  $YbBa_2Cu_3O_x$ 를 얻고자 하였으나 생성물 중에는 항상  $Yb_2BaCuO_5$ 와  $BaCuO_2$ 가 존재하였다.
- (2) 880℃에서는 장시간 하소를 하여도 반응이 충분히 진행되지 않았으며,  $YbBa_2Cu_3O_x$ 의 합성이

충족되지 않았다.

(3) 910℃에서는  $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 는 분해되기 시작하고 시편도 액상으로 나타났다. 이로부터 시편중의  $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 의 함량은 하소온도가 더욱 증가함에 따라 감소하고,  $\text{Yb}_2\text{BaCuO}_5$ 와  $\text{BaCuO}_2$ 의 함량은 증가하였다.

(4) 먼저  $\text{Yb}_2\text{BaCuO}_5$ 와  $\text{BaCuO}_2$ 를 합성한 후 적당한 양의  $\text{CuO}$ 를 넣고 900℃에서 장시간 하소한 결과  $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ ,  $\text{Yb}_2\text{BaCuO}_5$ ,  $\text{BaCuO}_2$ ,  $\text{CuO}$ 가 화학 반응의 평형상태가 유지되어 각 성분이 공존하였으나, 비교적 좋은 결과를 얻었다.

#### 참고문헌

1. S.Jin, T.H.Tiefel, et al, Appl. Phys, Lett, 52(1988) 2074.
2. K.Salama, V.Selramanickam, et al, Appl. Phys. Lett, 54(1989)2352
3. Murakami, M.Morita, et al, Jpn.J. Appl. Phys,28 (1989)1189
4. P.H.Hor, R.L.Meng, et al, Phys.Rev.Let, 58(1987) 1891.
5. S.Tsutami, M.Hikita, et al, Jpn.J. Appl. Phys, 26 (1987)L856
6. Sho Deawha, Fan Zhanguo, 한국전기전자재료 학회 추계논문집, (1997)
7. Fan Zhanguo, Doctor Thesis, January 1991, Northeastern University, China.
8. Soh Dea-wha, Fan Zhanguo, IHEAS(국제 고등교육 과학 기술 협회)논문집,5(1997)
9. 소대화, 번점국, "결정조직 성장형  $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  초전도체의 제작 연구",산업 기술 연구소 논문집.16(1997)