

< 속 보 >

## Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-CuO 계의 상평형

오승호 · 최종건 · 오근호 · 김인성  
한양대학교 무기재료공학과  
(1987년 2월 16일 접수)

### Phase Equilibria in the System Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-CuO

S. H. Orh, J. K. Choi, K. K. Orr and I. S. Kim  
Dept. of Inorg. Mat. Eng., Hanyang Univ.  
(Received February 16, 1987)

#### 요 약

950°C에서 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-CuO 3성분계의 상관계를 연구하였다. XRD 분석과 SEM, 그리고 EPM 분석으로 상관계를 규명했고, 123 상과 211 상사이에서 현재까지 알려지지 않은 새로운 화합물이 형성된다는 것을 알았다.

#### ABSTRACT

Phase relationships in the system Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-CuO were investigated at 950°C by XRD, SEM and EPM analyses. It was found that there was a new phase that has not been aware yet, closely near the range of sharing 123 and 211 compounds.

#### I 서 론

Y-Ba-Cu-O계는 그 자체가 복잡하며, 게다가 3 성분산화물계의 본질적인 어려움까지 가지고 있다.<sup>(1)</sup> 또한, Y-Ba-Cu-O계는 온도와 조성의 정상적인 변수 이외에도 전이금속(Cu)을 함유하고 있고, 산소가 결핍된 perovskite 구조를 형성하므로, 산소의 부분압과<sup>(2),(3)</sup> 냉각속도의 역할도 크게 증가되어 왔다.

최근의 급진적인 연구이전에 Y-Ba-Cu-O 3성분계에서 알려진 화합물들은 barium cuprate (BaCuO<sub>2</sub>), yttrium cuprate (Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 그리고 3 성분산화물인 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (211 또는 green phase) 등이었다. Y-Ba-Cu-O 3성분계에는 4개의 가능한 barium yttrium oxides가 있는데, 하나는 950°C 이하에서만 안정한 Ba<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>5</sub>이고, 다른 하나는 1000°C 이상에서만 안정한 Ba<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>9</sub>이다. 또, 나머지 두 산화물은 950°C에

서 안정한 Ba<sub>4</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>7</sub>과 BaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub>이다.

여러 논문들에서는<sup>(4),(5)</sup> 모두 Y<sub>1</sub>Ba<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> (123산화물) 초전도화합물의 상관계를 보고했는데, 이 123 산화물은 950~1000°C에서 Y<sub>2</sub>Ba<sub>1</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (211 산화물), BaCuO<sub>2</sub>, 그리고 CuO와 평형에 있었다. 211 상 역시 CuO, Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 평형에 있었으며, 이러한 결론들은 Wu et al.<sup>(6)</sup>, Cava et al.<sup>(7)</sup>, 그리고 Taracón et al.<sup>(8)</sup>의 보고들과 잘 일치한다.

본 연구에서는 950~1000°C에서 평형에 있는 CuO, 123, 211 3성분계 내에서 새로운 조성을 잡아, 지금까지 보고되어온 상관계들과는 다른 영역에서 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-CuO 3성분계의 상관계를 연구하였다.

#### II 실험방법 및 실험

Table 1에서와 같이 # 1~5까지 5개의 조성을

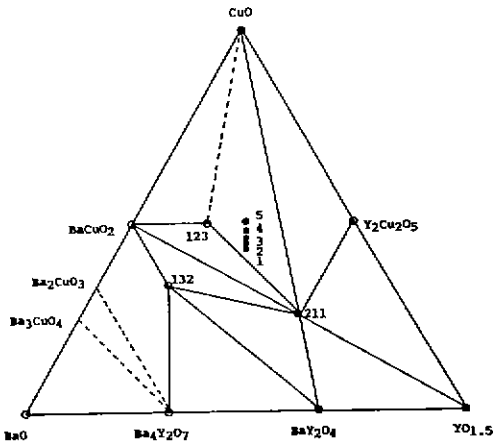


Fig. 1. Compatibility regions in the pseudo-ternary  $Y_2O_3$ -BaO-CuO system as determined at  $950\text{ }^\circ\text{C}$ .

잡아 다음과같이 sample 을 준비 (preparation) 하였다. 먼저 출발물질인 고순도의  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ , CuO 를 적당량 mixing 한후  $900\text{ }^\circ\text{C}$  에서 10 시간동안 calcination 한 다음 grinding 하였다. 다시 이 sample 을  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  에서 5 시간동안 열처리한후,  $600\text{ }^\circ\text{C}$  까지는 Eurotherm Controller 를 사용하여  $33\text{ }^\circ\text{C/hr}$  의 속도로 서냉하였고  $600\text{ }^\circ\text{C}$  부터는 상온까지 로빙시켰다.

CuO 의 함량변화에 따라  $Y_2Ba_3Cu_{3-4}O_x$  로 표시되는 이 5개의 sample 들을 XRD 분석하여 Fig.2에 나타내었고, 또 이것과  $850\text{ }^\circ\text{C}$  에서 10 시간동안 하소한 5개의 sample 들을 XRD 분석한 것을 서로 비교하였다.

# 3 sample 에 대해서는 SEM 사진을 찍었고, EPM 분석을 하였다.

### III 결과 및 고찰

Fig.1에  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  에서 열처리한 5개의 sample 들

Table 1. Composition of Sample.

Sample No.	Composition (mole %)		
	$Y_2O_3$	$BaCO_3$	CuO
1	16.7	33.3	50.0
2	16.4	32.8	50.8
3	16.1	32.3	51.6
4	15.4	30.8	53.8
5	14.3	28.6	57.1

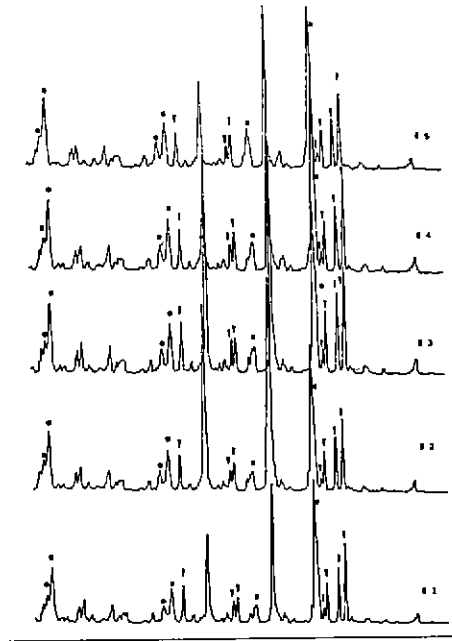


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of  $Y_2O_3$ -BaO-CuO ternary system with variation of CuO content;  $Y_2Ba_3Cu_{3-4}O_x$ .

을 점으로 표시해 놓았다. Fig.2에서 보면 약간의 intensity 차이와 shift 는 있지만, 전체적으로 5개의 sample 은 큰 차이가 없다. ▽ 이 가리키는 peak 는 211 화합물이고, open circle 은 123 화합물이다. 이 5개의 data 에서 알수 있는 것은, 주종을 이루고 있고 현재 까지 알려져 있지 않은 unknown peak 에 비하면 123 이나 211 화합물들은 오히려 minor phase 라는 사실이 다.

Fig.3의  $850\text{ }^\circ\text{C}$  에서 10 시간동안 하소한 sample 들의 X-ray 회절분석결과들과 비교해 보면, 전체적으로 특별한 차이는 없다. x로 표기된 peak 는  $BaCO_3$  이고 ▽로 표기된 peak 는 yttrium, 그리고 open circle 은 123 화합물이다. 이것으로 보아  $850\text{ }^\circ\text{C}$  에서 이미 123 화합물이 형성되었음을 알수 있었고, 이 5개의 sample 들을 DTA, TGA 분석해본 결과  $820\text{ }^\circ\text{C}$  부근에서 123 화합물의 흡열반응이 일어남을 알수 있었다.

# 3 sample 의 SEM 사진(Fig.4)에서 보면, 대략 아주큰 입자와 중간 입자, 그리고 작은 입자의 3종류로 구분할 수 있다. 이것들을 EPM 분석 해보면, 아주 큰 입자는 Fig.5에서 보듯이 큰 Cu peak와 아주 미

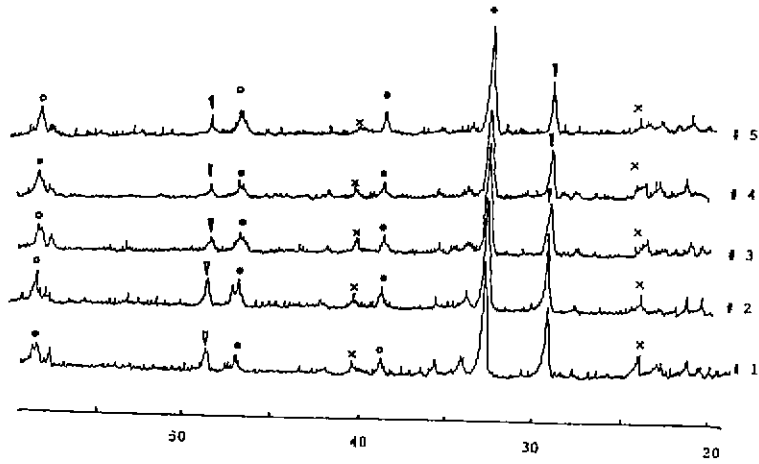


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of compositions, Y<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3-x</sub>O<sub>x</sub> as calcined at 850°C for 10 hrs.

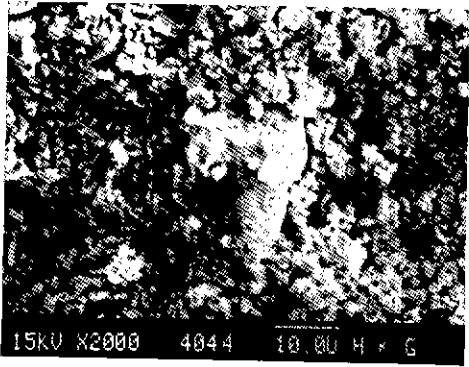


Fig. 4. Microstructure of #3 sample.

량의 Ba peak 가 있는 것으로 보아 copper oxide 이고, 나머지 입자들은 Fig. 6, Fig. 7에서 보면 yttrium, barium, copper 가 공존하는 것으로 보아 Y-Ba-Cu-O 화합물로 생각되어진다.

결론적으로 말하면, 123 화합물은 820 근방에서 이미 형성된다는 것을 알수 있었고, 1000°C 에서 열처리 한 것에는 미반응의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 BaCO<sub>3</sub> 가 계속적인 반응을하여 211 상과 123 상, 그리고 현재까지 알려지지 않은 unknown phase 의 3상을 형성한다는 것을 알수 있었다. 이것은, 123 화합물과 211 화합물 사이에서 새로운 화합물을 형성하고 있는 것으로 생각되며, 123에서 211 조성으로 변할때 이곳에서 상이 형성되면 높은 T<sub>c</sub>

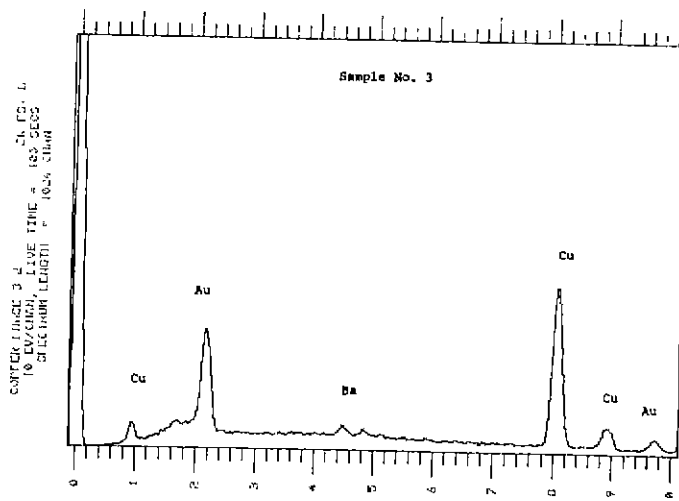


Fig. 5. 아주 큰입자의 EPM 분석

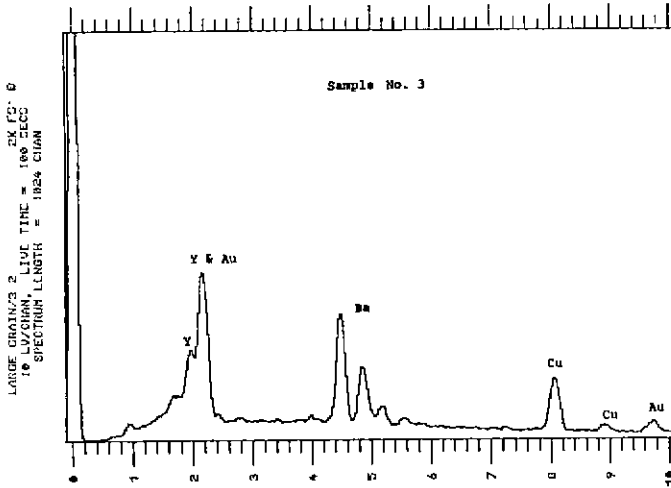


Fig. 6. 중간 입자의 EPM 분석

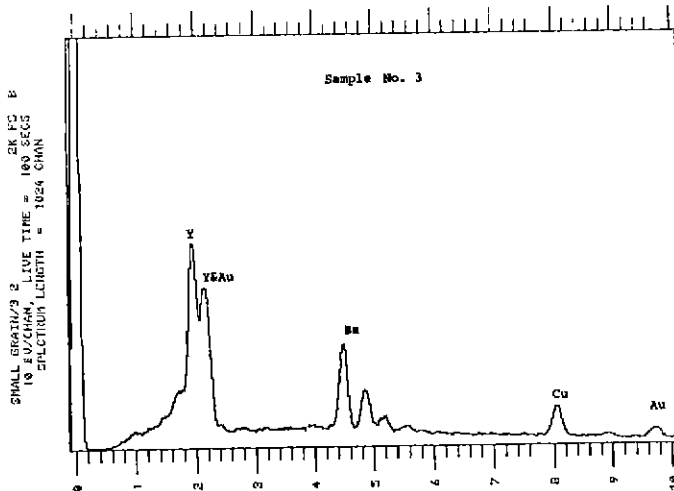


Fig. 7. 작은 입자의 EPM 분석

를 갖는 초전도체를 얻을 수 있다고한 보고와 밀접한 관련이 있다고 생각한다. 또한, 이러한 #1~5의 sample 들은 모두 levitation 을 보였다.

“감사의 글”

본 연구는 “문교부 '87년도 신소재분야” 지원의 일부로 수행되었습니다. 연구비 지원에 깊은 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. K. G. Frase, D. R. Clarke, “Phase Compatibilities in the System  $Y_2O_3$ -BaO-CuO”, *Adv. Ceram. Mat.*, 2(3B), 295-302.
2. P. K. Gallagher, “Characterization of  $Ba_2YCu_3O_x$  as a Function of Oxygen Partial Pressure Part I: Thermoanalytical Measurements”, *Adv. Ceram. Mat.*, 2(3B), 632-639.
3. H. M. O'Bryan, P. K. Gallagher, “Characterization of  $Ba_2YCu_3O_x$  as a Function of Oxygen Partial Pressure; Part II Dependence

- of the O-T Transition on Oxygen Content”, *Adv. Ceram. Mat.*, 2(3B), 640-648.
4. S. J. Hwu, S. N. Song, J. B. Ketterson, T. O. Mason and K. R. Poeppelmeier, “Subsolidus Compatibilities in the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-CuO System via Diamagnetic Susceptibility”, Submitted to Communications of the Ceramic Society.
  5. D. G. Hinks, L. Soderholm, D. W. Capone II, J. D. Jorgensen, I. K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang and J. D. Grace, “Phase Diagram and Superconductivity in the Y-Ba-Cu-O System”, *Appl. Phys. Letters*, Submitted.
  6. M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Q. Wang and C. W. Chu, “Superconductivity At 93K In A New Mixed Phase Y-Ba-Cu-O Compound System At Ambient Pressure”, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 911 (1987).
  7. R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. van Dover, D. W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J. R. Remeika, E. A. Rietman, S. Zahurak and G. P. Espinosa, “Bulk Superconductivity At 91K In A Single Phase Oxygen Deficient Perovskite Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>9-x</sub>”, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1676 (1987).
  8. J. M. Tarascon, L. H. Greene, W. R. Mckinnon and G. W. Hull, “Superconductivity At 90K In A Multi-Phase Oxide Of Y-Ba-Cu”, *Physical Review Letters*, submitted.