

## Sol-gel 법에 의한 고온 초전도체 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 선재 합성에 관한 연구

崔珍鎭<sup>1</sup>·劉鐘奭·金培煥·洪承泰

서울대학교 자연대학 화학과

(1988. 11. 25 접수)

## High Tc Superconductor Fiber $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Synthesized by the Sol-gel Process

Jin Ho Choy<sup>1</sup>, Jong Seok Yoo, Bae Whan Kim, and Seung Tae Hong

Department of Chemistry, College of Natural Science Seoul National University, Seoul 151 742, Korea

(Received November 25, 1988)

**요 약.** Sol-gel 법으로 고온 초전도체인  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 의 세선을 제작하였다. Y, Ba, Cu 질산염을 1:2:3의 몰비로 수용액을 제조한 후 구연산 수용액을 첨가하고, 암모니아 수용액을 첨가하여 pH를 5.8~6.2로 조절함으로써 균일한 colloid sol을 제조할 수 있었다. 이를 358 K로 가열하면 점차 점도가 증가하면서 gel화 반응이 진행되고 이 gel화 반응이 완결되기 전에 구연산염 precursor gel fiber를 임의의 길이 및 두께로 뽑을 수 있었다. 이 precursor를 1223 K,  $P_{O_2}=1\text{atm}$ , 하에서 8시간 열처리한 후 723 K로 서냉하고 13시간 동안 annealing하여 초전도 세선을 제작하였다. 열처리 후 시료는 체적감소가 관찰되었으나 fiber 형태를 유지하였으며 약 95 K에서 전기저항이 급격히 감소( $T_c$ , onset), 약 82 K에서는 저항 0( $T_c$ , offset)을 나타내었고 액체질소 비등점에서 Meissner-effect를 보임으로써 초전도체임을 확인하였다.

**ABSTRACT.** Superconducting fiber of high Tc  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  was successfully prepared by the sol-gel method. The stoichiometric mixture of Y, Ba and Cu nitrates was dissolved in water, to which citric acid solution was added. Then ammonium hydroxide was added to the mixture in order to increase the pH to a value between 5.8 and 6.2. The mixture was heated carefully to form a homogeneous colloid sol at 358K. The solution was viscous enough to draw a long gel fiber, which was then heated at 1223K for 8hrs. under oxygen partial pressure of  $P_{O_2}=1\text{atm}$ ., cooled slowly and annealed at 723K for 13hrs.. The reacted superconducting sample maintained a fiber form with some shrinkage of its volume. The superconducting transition temperatures ( $T_c$ , onset and  $T_c$ , offset) of  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  have been determined to be approximately 95K and 82K, respectively. The superconducting phase was also confirmed by Meissner effect at liquid nitrogen boiling temperature.

### 서 론

Bednorz와 Müller<sup>1</sup>에 의해 초전도체의 합성에 관한 연구가 활발해진 후, Chu<sup>2</sup> group에 의해 액체질소의 끓는점 이상인 98 K에서 초전도 현상을 나타내는  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 가 합성되어 이 초전도체에 관한 많은 연구들이 보고되었다<sup>3,4</sup>.

이러한 초전도체들의 대부분은 pellet 형태로 합성되므로 응용면에서 여러가지 어려움을 갖고 있

다. 즉 초전도 박막, 초전도 도선 등의 제조가 응용면에서 큰 의미를 갖게되지만<sup>5-7</sup>, 제조방법이 용이하지 않아 실용화하기에 어려운 현실이다. 이 중 초전도 도선의 합성방법으로는 구리, 은 및 합금 등의 금속관내에 초전도 분말을 채워넣어 뽑아내는 신선법(drawing) 및 사출성형법(extrusion)<sup>8</sup>과 alkoxide염의 sol-gel법을 이용한 방법<sup>7</sup>이 알려져 있다.

본 실험에서는 초전도 도선을 제작함에 있어 구

연산염 sol-gel 법을 이용하였다. 일반적으로 공침법 및 sol-gel 법으로 제작한 초전도체는 전형적인 고상반응으로 제작한 시료보다 전류 밀도, 기계적 유연성, 균질성, 전기전도도 등의 특성이 우수한 것으로 알려져 있다<sup>8,9</sup>. 그러나 정량적인 습식합성법을 개발하기 위해서는 용액중의 금속이온 농도에 관한 연구가 선행되어야 한다. 본 연구에서는 각 금속이온의 hydroxyl complex 에 대한 평형상수 자료와 hydroxide, carbonate 및 citrate 의 용해도적 상수 자료를 이용하여 분석화학적 방법으로 용액의 최적 pH 조건을 계산<sup>10</sup>하고 조절하였으며, 이 colloid sol 을 gel 화 시키는 과정에서 선재로 제작할 수 있었다. 이렇게 얻어진 gel-type 구연산염 precursor 는 도선의 형태를 유지하였으며 이 precursor 를 열처리 함으로써 초전도 도선을 제작할 수 있었다.

### 실 험

**$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  초전도 도선 합성.** 초전도 도선의 제작과정은 Fig. 1에 나타나 있다. 먼저 Y( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O(Aldrich 99.9%), Ba( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub>(Osaka EP), Cu( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O(Junsei EP)를 몰비 1:2:3으로 칭량하여 약  $10^{-2}M$ 의 혼합수용액을 만든 후, 같은 부피의 1M C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>(OH)(COOH)<sub>3</sub>(Junsei EP)용액과 섞는다. 이 혼합용액에 NH<sub>4</sub>OH 수용액을 조금씩 첨가시키며 pH를 5.8-6.2<sup>10</sup>로 조절하였다. pH를 5.8-6.2로 조절한 이유는 분석화학적 계산결과에 따른 것으로서 자세한 계산과정 및 결과는 다른 학술잡지에 투고중이며, 최종적인 diagram 만을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2는 각 금속이온의 경우 용액 중에서 형성될 수 있는 hydroxide, carbonate 및 citrate 침전 중 citrate 침전이 전체의 용해도를 규제하는 pH 영역과 citrate 침전의 용해도를 pH에 따라 나타낸 diagram 이다. 금속이온의 초기농도가  $10^{-2}M$ 인 경우 정량적으로 citrate colloid 침전을 회수하려면 citrate 침전의 용해도가  $10^{-5}M$  이하이고 hydroxide 나 carbonate 침전이 형성되지 않아야만 한다. pH가 증가하면 Cu<sup>2+</sup>의 경우 pH=7.2 이상에서 Cu(OH)<sub>2</sub> 침전이, Ba<sup>2+</sup>의 경우 pH=10 이상에서 BaCO<sub>3</sub> 침전이, 또 Y<sup>3+</sup>의

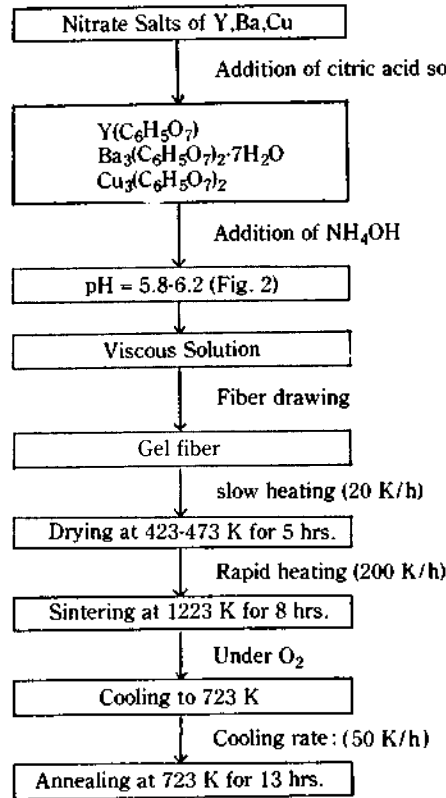


Fig. 1. Schematic diagram of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  fiber fabrication.

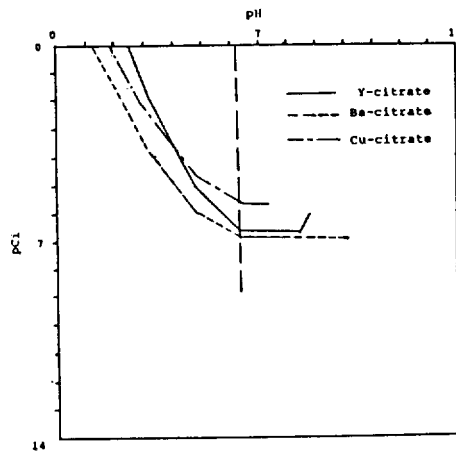


Fig. 2. Relation between metal ( $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ ) citrate solubilities and pH, with the pH range controlled by citrate.

경우에는 pH=9 이상에서 Y(OH)<sub>3</sub> 침전이 각 금속의 전체 용해도를 규제하게 된다. 또 용해도를

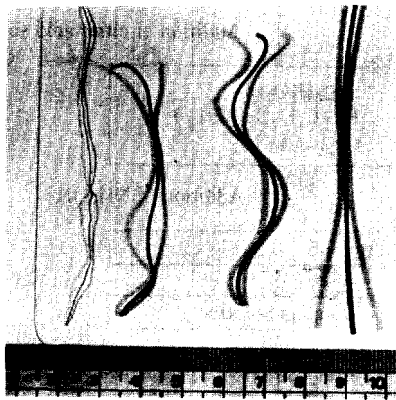


Fig. 3. Photograph of precursors with different thickness by citrate process (\* denotes a hair compared with fibers).

규제하는 침전들은 pH 경계부근에서 공존하게 된다. 따라서 이 조건들을 충족시키는 적합한 pH 영역은 5.8~6.2가 된다. 실제 예비실험에 의하면 pH가 5.8 이하인 영역에서는 gel화 반응이 둔화되어 fiber drawing이 용이하지 않았고, pH가 7 이상인 영역에서는 균일한 colloid sol이 형성되지 않고,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  및  $\text{BaCO}_3$  등의 침전이 형성되어 초전도체의 금속비인 Y:Ba:Cu를 균일하게 1:2:3으로 조절할 수 없었다. 따라서 본 실험에서는 pH가 6으로 조절된 혼합용액을 358 K까지 천천히 가열하여 점도가 큰 colloid sol을 얻었다. 이를 도선으로 뽑아 머리카락 굵기에서 1 mm 이상 굵기의 gel-type citrate precursor (Fig. 3)를 얻을 수 있었다. 이 precursor는 조해성이 있으므로 보편에 유의하여야 한다. 얻어진 fiber precursor를 세개로 나누어 423 K까지 서서히 승온시켜 423~473 K에서 5시간 동안 건조시킨 후 온도를 각각 1123 K, 1173 K 및 1223 K로 올려 산소분위기에서 8시간 동안 소결시키고 723 K까지 냉각시켜 (50 K/h), 13시간 동안 역시 산소분위기에서 annealing하였다.

**합성된 시료의 물성분석.** Gel 상태로 얻어진 fiber precursor의 열분석 과정 및 초전도체 합성 과정을 확립하기 위해 RIGAKU TAS-100 system을 사용하여 10 K/min의 승온속도로 1073 K까지 TG-DTA 분석을 수행하였다. 또 합

성된 precursor 및 초전도 도선의 미세구조 및 화학조성을 관찰·측정하기 위하여 JEOL JSM-840 A를 사용하여 SEM/EPMA 분석을 수행하였고  $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ 비 및 산소결함은 요오드화 적정법을 이용하여 결정하였다. 합성된 초전도체의 결정성 및 격자상수를 구하기 위하여 JEOL JDX-5P diffractometer (Ni-filtered  $\text{Cu-K}\alpha$  radiation,  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )를 사용하여 powder XRD 분석을 수행하였고, 온도변화에 따른 결정성장 및 초전도상의 확인을 위하여 온도 단계별 XRD 분석을 수행하였다. 각 온도에서 합성된 초전도 도선은 강도가 약하므로 분쇄하여 pellet을 제작하여 4-probe 방법으로 일정한 전류를 흘리며 (current source는 본 실험실에서 자체 제작하여 사용하였음)  $T_c$ 를 측정하였고, 1223 K에서 제작된 초전도 도선의 경우에는 Ag-paste를 이용하여 접합시켜 도선 형태에서의  $T_c$ 를 측정하였다.

### 결과 및 고찰

**화학조성 분석.** 1223 K에서 합성된 초전도 도선의 EPMA 분석결과를 Table 1에 나타내었다. Y:Ba:Cu의 atom% 비는 1:2:3으로 측정되었으며 이는 이론적으로 예측한 최적 sol 합성조건인 pH=5.8~6.2가 타당함을 뒷받침하여 주는 결과라고 판단된다. 요오드화 적정법<sup>11</sup>을 이용하여 초전도체인  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  내의  $\text{Cu}^{3+}$ 의 양을 측정함으로써 oxygen vacancy인  $\delta(=0.19)$ 를 결정지었다. 따라서 합성된 시료의 정확한 화학식은  $\text{YBa}_2\text{Cu}^{3+}_{0.62}\text{Cu}^{2+}_{2.38}\text{O}_{6.81}$ 로 나타낼 수 있었다.

**Fiber precursor의 열분석.** Fig. 4의 열분석 결과에 의하면 473K와 673K 근처에서 과량의 중량감소가 일어나며 1073K까지의 전체 중량감소는

Table 1. Electron probe for micro analysis of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  fiber sintered at 1223 K

ELMT	ZAF	% ELMT	ATOM. %	% OXIDE
YL: 1	0.637	13.998	8.112	Y 203 17.777
BaL: 1	0.942	43.961	16.492	Ba101 49.082
CuK: 1	0.987	28.820	26.369	Cu101 36.077
OK: 0	16.157	16.157	52.028	
TOTAL		102.936	100.000	102.936

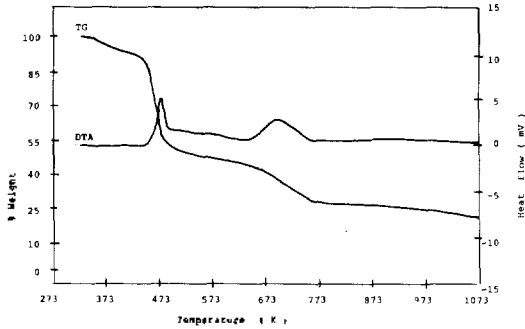


Fig. 4. TG and DTA curves for citrate precursor fiber in an ambient atmosphere (Heating rate = 10 K/min).

약 75%임을 알 수 있다. 373 K 부근의 비교적 소량의 중량감소는 탈수반응에 의한 감소이며 473 K에서의 중량감소는  $\text{NO}_2$ 의 유리반응에 의한 감소이고<sup>12</sup>, 673 K 근처의 중량감소는 citrate의 분해반응에 의한 것으로서 각각의 DTA peak와 잘 일치한다. 따라서 citrate fiber precursor를 열처리할 때 승온속도를 지나치게 높이면 급격한 분해반응이 일어나게 되며 fiber 형태의 변형이 크게 일어나므로 중량감소가 일어나는 온도에서는 승온속도를 가능한 한 천천히 조절할 필요가 있다. 본 실험에서는 열분석 결과에 따라 과량의 중량감소가 일어나는 473 K와 673 K 부근에서는 승온속도를 늦추었고, 특히 423~473 K에서는 5시간 동안 온도를 유지시킴으로써 이러한 문제점을 극복할 수 있었다.

**열처리 전·후의 세선형태.** Fig. 3과 Fig. 5에서와 같이 열처리 전·후의 citrate precursor 및

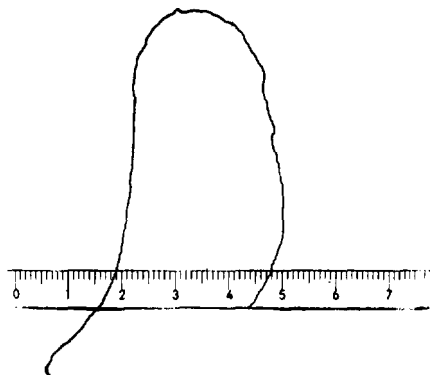


Fig. 5. Photograph of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.6}$  fiber prepared from the thermal decomposition of citrate precursor.

초전도 도선의 형태를 관찰하였다. 용액의 농도, 온도조건에 의해 점도가 변하고 이 점도와 신성(drawing)속도에 따라 머리카락 굵기의 도선으로부터 굵기 1mm 이상의 도선으로 모양과 길이를 자유롭게 조절하여 뽑을 수 있음을 나타내 주고 있다(Fig. 3). Fig. 5는 열처리가 끝난 초전도 도선의 사진이다. 열처리 전보다는 약간 수축 변형되었으나 선형을 유지하고 있음을 알 수 있다.

**Precursor 및 초전도체의 미세구조.** Fig. 6에 citrate fiber precursor를 120배로 확대한 주사전자현미경 사진을 나타내었다. 이 precursor fiber는 굵기와 표면이 비교적 균일함을 알 수 있다. Fig. 7은 열처리하여 합성된 초전도 도선의 일부를 13,000배로 확대하여 도선 표면의 초전도체 결정경계(grain boundary) 면을 관찰한 주사전자현미경 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이



Fig. 6. Scanning electron microscopic image of citrate-precursor ( $\times 120$ ).



Fig. 7. Scanning electron microscopic image of local morphology of superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.6}$  fiber ( $\times 13000$ ,  $\nearrow$ : direction of fiber drawn).

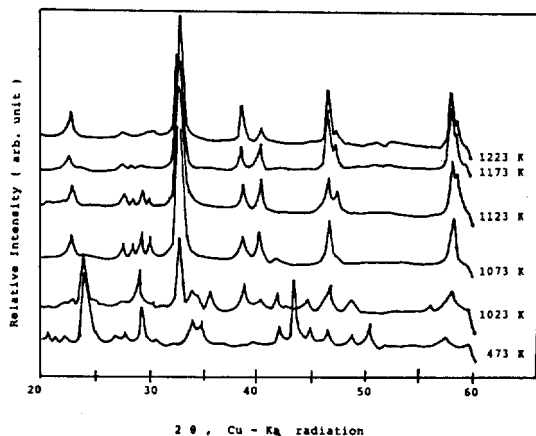


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  prepared at various temperatures by citrate process.

도선을 뽑는 방향으로 초전도 grain이 잘 배향되어 있으며 결정형태가 매우 uniform함을 알 수 있다.

**온도 단계별 XRD 분석.** 온도변화에 따른 결정성장 확인을 위한 온도 단계별 XRD 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 1023 K부터 형성되기 시작한  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  결정은 온도가 증가함에 따라 계속 함량이 증가하였고 1073 K와 1123 K까지 존재하던 green phase( $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ )는 1223 K에서는 확인할 수 없었다. 이와 같이 비교적 낮은 온도인 1023 K부터  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  phase가 형성되는 것은 sol-gel법을 사용함으로써 출발시료가 원자 level로 균일하게 혼합되었고 입도가 매우 작기 때문에 반응속도가 증가한 것으로 사료된다<sup>13</sup>. 그러나 1073 K 부근에서 형성된 불순물상인  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ 는 1173 K 이상으로 가열하였을 때 만이 제거되었으며, 실제로 초전도 특성( $T_c$ , offset=93 K)도 합성온도가 1223 K와 같이 높은 경우 우수하였고, 불순물상도 존재하지 않았다. 1223 K에서 합성한 시료의 XRD pattern으로부터 전형적인 orthorhombic  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  phase임을 확인하였고 least square 법으로 계산된 격자상수는  $a=3.831\text{Å}$ ,  $b=3.888\text{Å}$ ,  $c=11.693\text{Å}$ 이었다.

**초전도 전이온도 결과.** 여러 온도에서 합성한 각 초전도 도선들의 pellet에 대한 초전도 전이온도를 Table 2와 Fig. 9에 나타내었다. 이 중 1123 K에서 합성한 시료는 77 K에서도 전기저항이 완

Table 2. Superconducting transition temperature of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  synthesized at various temperatures by citrate process

Synthetic Temperature (K)	$T_c$ , onset (K)	$T_c$ , offset (K)
1123	95	77
1173	95	88
1223	96	93
1223	fiber	fiber
	96	82

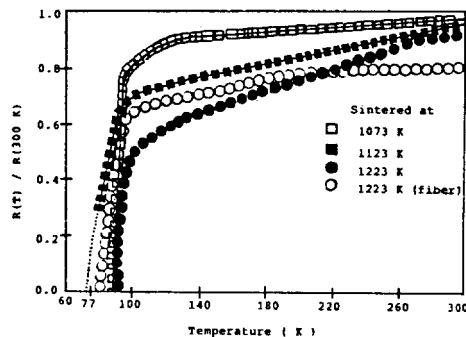


Fig. 9. Temperature dependency of the electrical resistance for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  synthesized at various temperatures.

전히 0으로 되지는 않았지만,  $T_c$ , onset는 1173 K 이상에서 가열한 시료와 동일하게 약 95 K를 나타내었다. 따라서  $T_c$ , offset는 액체질소의 끓는점인 77 K 이하의 값을 나타낼 것으로 예상된다. 이와 같은 현상은 Fig. 8에서 볼 수 있는 바와 같이 초전도체와 공존하는 불순물상에 기인된 것으로 판단되며, 1173 K 이하에서 합성한 시료의 경우 모두 77 K 이상의 온도에서 초전도 특성을 보이지 않았다. 1223 K에서 합성한 초전도 도선의 경우  $T_c$ , offset는 82 K으로써 pellet에 비하여 약 10 K 낮은 값을 나타내었는데 이는 열처리 과정에서 분해된 유기물로 인해 시료내에 기공이 형성되고, 따라서 path length가 길어지기 때문인 것으로 생각된다. 이는  $T_c$ , onset가 pellet이나 도선의 경우 모두 동일한 값(95 K)을 나타내는 것으로도 확인된다.

본 실험방법에 의하여 제작된 초전도 도선은 비교적 밀도가 낮고 도선 자체의 기계적 강도가 우수하지 못한 단점이 있으므로 금속과 유사한 기계적

강도와 유연성을 향상시키는 연구가 병행되어야 하며, 또한 제작된 도선의 표면에 금속 보호막을 효과적으로 입히는 방안도 검토되어야 할 과제라고 생각된다.

본 연구는 1988년도 과기처 연구비에 의하여 수행되었으며, 이에 감사를 표합니다.

### 인 용 문 헌

1. J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys.*, **B64**, 189 (1986).
2. P. H. Hor, L. Gao, R. L. Meng, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, K. Foster, J. Vassiliou, C. W. Chu, M. K. Wu, J. R. Ashburn and C. J. Torng, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 911 (1987).
3. P. H. Kobrin, J. F. De Natale, R. M. Housley, J. F. Flintoff and A. B. Harker, *Adv. Cer. Mat.*, **2**, 3B, Special Issue 430 (1987).
4. B. R. Jin, S. J. Lee, S. N. Song, S. J. Hwu, J. Thiel, K. R. Poeppelmeier and J. B. Ketterson, *Adv. Cer. Mat.*, **2**, 3B, Special Issue 436 (1987).
5. Y. Yamada, N. Fukushima, S. Nakayama, H. Yoshino and S. Murase, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 5 L865 (1987).
6. R. W. Mc Callum, J. D. Verhoeven, M. A. Noack, E. D. Gibson, F. G. Laabs and D. K. Finnemore, *Adv. Cer. Mat.*, **2**, 3B, Special Issue 388 (1987).
7. H. Zheng, K. C. Chen and J. D. Mackenzie, *Mat. Res. Soc.*, Symposium on High Tc Superconductors, Reno, Nevada, April 5-9, 1988.
8. J. Ye, P. Y. Hsien, L.-Q. Wang, D. Shaw and Z. Shi, *Mat. Res. Soc.*, Symposium on High Tc Superconductors, Reno, Nevada, April 5-9 1988.
9. T. Kawai and M. Kanai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 5 L736 (1987).
10. J. H. Choy, J. S. Yoo, B. W. Kim and S. T. Hong, *J. Am. Cer. Soc.*, in press
11. J. H. Choy, S. H. Byeon, S. T. Hong, S. Y. Choi, B. W. Kim, J. T. Kim, D. Y. Noh, H. I. Yoo, D. N. Lee, D. Y. Seung and T. S. Park, *J. Kor. Cer. Soc.*, **25**, 2 154 (1988).
12. P. Barboux, J. M. Tarascon, L. H. Greene, G. W. Hull and B. G. Bagley, *J. Appl. Phys.*, **63**(8), 2725 (1988).
13. Y. Kitano, K. Kifune, I. Mukouda, H. Kamimura, J. Sakurai, Y. Komura, K. Hoshino, M. Suzuki, A. Minami, Y. Maeno, M. Kato and T. Fuzita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 4 L394 (1987).