

구연산법에 의한 고온 산화물 초전도체 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 의 제조에서 pH와 소결온도의 영향

최준선 · 선양국 · 정석진* · 이화영

서울대학교 화학공학과

*서울산업대학 식품공학과

(1990년 2월 15일 접수, 1990년 6월 14일 채택)

The Effects of pH and Sintering Temperature in Preparing High-Tc Oxide Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ by Amorphous Citrate Process

Jun Seon Choi, Yang Kook Sun, Suk Jin Jung* and Wha Young Lee

Department of Chemical Engineering, Seoul National University

*Department of Food Engineering, Seoul Polytechnic University

(Received 15 February 1990; accepted 14 June 1990)

요 약

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 초전도체를 구연산법을 이용하여 제조하였으며, 천이온도에 대한 pH와 소결온도의 영향을 조사하였다. 투명한 암청색 sol을 pH=5.5-6.5, 양이온몰비 Y:Ba:Cu=1:2:3으로 혼합된 질산 수용액으로부터 얻었으며, 거의 단일상의 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 초전도체를 소결온도 900°C, 소결시간 2시간 공기분위기 하에서 얻었다. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 초전도체 제조시 pH는 천이온도에 거의 영향을 미치지 않았으며 최적의 소결온도는 900-950°C로 그 때의 천이온도는 94-97 K였다. 동의 평균 원자가와 산소함량이 증가할수록 천이온도는 높아졌으며, pH=6.05, 소결온도 950°C에서 천이온도 97K로 가장 높게 나타났다.

박막제조의 기초연구로서 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 와 ZrO_2 , SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO의 반응성을 조사하였는데, MgO는 다른 산화물과는 달리 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 중의 Ba과 반응하지 않아 초전도 박막제조의 substrate로 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract— $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductor was prepared by amorphous citrate process and the effects of pH and sintering temperature on transition temperature were examined. Dark blue transparent sol was obtained from the nitrate solution which has cation mole ratio of Y:Ba:Cu=1:2:3 and initial pH of the solution in the range of 5.5-6.5.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ powders of nearly pure phase were prepared by sintering the citrate precursor in air atmosphere at 900°C for 2 hours. In preparing $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductor, it was found that pH has almost no influence on transition temperature and that optimum sintering temperature was in the range from 900 to 950°C. Its sintering temperature was in the range from 900 to 950°C. Its sintering temperature was between 94 and 97 K. As the average copper valence and the content of oxygen were increased, the transition temperature was increased. The highest transition temperature attained at pH of 6.05 and sintering temperature of 950°C was 97K.

As a basic work for manufacturing thin film of superconductor, the reactions between $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ and ZrO_2 , SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO were tested as substrate. Among them, MgO was not reacted with Ba in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

1. 서 론

주로 금속을 극저온으로 냉각시키면 관측되는 초전도 현상은 전기적 저항이 없는 완전도체 성질과 외부에서 자기장을 가하더라도 도체내부에는 자기장이 투과할 수 없는 완전 반자성 성질의 두 가지 기본성질로 특징 지워진다. 이러한 초전도 현상이 일어나는 온도는 물질에 따라 다르며, 이 온도는 천이온도(Tc)라고 부른다.

초전도 물질을 처음으로 발견한 사람은 네덜란드의 Onnes[1]로 1911년의 일이었으며, 그 뒤로 온 세계의 물리학자들은 금속과 그 화합물을 중심으로 3000가지가 넘는 초전도 물질을 발견하였고, 이들 금속계 초전도 물질중에서 가장 높은 온도로 초전도 현상을 보인 것은 1973년에 발표된 Nb_3Ge 의 23.2K였다.

그러나 1986년 Bednorz와 Muller[2]에 의해 보고된 35K에서 초전도 천이를 나타내는 La-Ba-Cu-O계 산화물 초전도체와 1987년 3월 Chu[3] 등의 액체질소 온도보다 높은 $\sim 90\text{K}$ 의 천이온도를 갖는 Y-Ba-Cu-O계 산화물 초전도체 개발의 연구발표 이후, 세계 여러 나라에서 거의 동시에 이러한 산화물 초전도체에 대한 폭발적인 관심을 불러 일으켰다. 그 후 Maeda[4] 등은 105K의 Bi-Sr-Ca-Cu-O계 초전도체를, Herman과 Sheng[5]은 110K의 Ti-Ba-Ca-Cu-O계를 개발하였다.

초전도체가 이용될 수 있는 분야는 무손실 송신케이블, 초고속 컴퓨터칩, 초고속 스위치 장치, 고자장 장치(NMR 장치, 입자가속기, 자기부상) 등의 많은 용도에 사용될 수 있으나, 산화물 초전도체는 금속과 같은 취성이나 연성이 거의 없으므로 초전도 박막(thin film)이나 초전도 도선(wire) 등의 제조가 용이하지 않아 실용화에 어려운 현실이다[6, 7, 8].

산화물 초전도체의 원료분말을 얻는 가장 일반적인 방법은 각 성분의 산화물 또는 탄산화물을 물비로 혼합하여 하소 및 소결반응을 거친 고상반응법인데 이 방법의 단점은 혼합시 이용하는 불밀로부터의 불순물 유입이 많고, 균일한 상을 얻기 어려우며, 분말 입자의 크기를 일정하게 제어하기 곤란하여 소결성이 떨어진 다. 특히 Y-Ba-Cu-O계 초전도체의 소결성은 지극히 열악하여 이론밀도의 90%를 얻기가 어렵다[9, 10].

일반적으로 이러한 단점을 없애기 위해 습식법에 의한 분말제조가 이루어지고 있는데, 이 방법은 단순히 분말을 혼합하는 것과 달리 제조한 분말을 분자크기 규모의 균일성을 유지할 수 있고, 제조시의 pH, 온도, 용액의 점도, aging time 등을 조절하여 원하는 조성, 크기, 형태를 얻을 수 있으므로 film과 fiber 등의 선

재가공시 유용하게 사용될 수 있으며 제조시간이 짧다.

Y-Ba-Cu-O계 초전도체에서 초전도 성질을 갖는 화합물의 조성은 소위 1-2-3 상이라고 하는 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 조성의 산소결함 페롭스카이트형 화합물인 mixed valance compound로 알려져 있다. David 등[11]이 중성자회절 분석에 의해 밝힌 그 결정학적 구조는 페롭스카이트(ABO_3) 단위격자가 c축을 따라 3개 겹쳐있는 구조인데 YCuO_3 에 해당하는 단위격자의 Y면에는 산소이온이 하나도 없으며 기저면($1/2, 0, 0$)에 해당하는 위치에도 산소가 없다. 따라서 결정학적으로 동등할 자리인($1/2, 0, 0$)과 ($0, 1/2, 0$)이 동등하지 않아 바탕면의 양변 길이가 달라져서 단위격자의 전체모양이 사방정(orthorhombic)으로 된다. 같은 1-2-3 조성이면 서도 고온 초전도체가 되지 않고 오히려 반도체성을 나타내는 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 의 결정 구조는 사방정에서 기저면에 있던 산소가 보이지 않아 그 결정학적 구조는 정방정(tetragonal)으로 변하며, 따라서 격자분자식은 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 가 된다.

천이온도 90K부근에서 초전도 전이를 하는 사방정 구조의 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 를 일정한 산소분압하에서 가열하면 어떤 특정온도에서 정방정으로 그 결정구조가 바뀐다. 이러한 결정학적 구조전이는 산소함량 변화, 즉 Oxygen nonstoichiometry에 의해 일어난다. $x > 6.5$ 이면 Cu이온의 평균원자가는 +2보다 커져서 Cu^{2+} 와 Cu^{3+} 가 공존하며 $x < 6.5$ 이며 Cu이온의 평균원자가는 +2보다 작아져서 Cu^{2+} 와 Cu^{1+} 가 공존한다.

본 연구에서는 Y-Ba-Cu-O계 초전도체 제조에 있어서 습식법 중의 하나인 구연산(Amorphous citrate process)[12-14]법을 이용하여 pH에 따른 sol 생성여부를 조사하였고, pH와 소결 온도에 따른 천이온도, 산소함량, 동(Cu)의 평균원자가 등을 고찰하므로써 최적의 열처리조건을 설정하는 한편 이들의 관련성을 규명하고자 한다. 또한 박막(thin film) 제조의 기초연구로서 ZrO_2 , SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO 등의 산화물과 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 와의 반응성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 초전도체 제조

먼저 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 몰비 1:2:3으로 정량하여 수용액을 만든 후, 금속당량의 합과 구연산의 당량비가 1이 되게 구연산 수용액을 만들어서 이 수용액에 혼합하였다. 이 혼합 수용액에 NH_4OH 용액을 조금씩 첨가하여 pH=5.5-

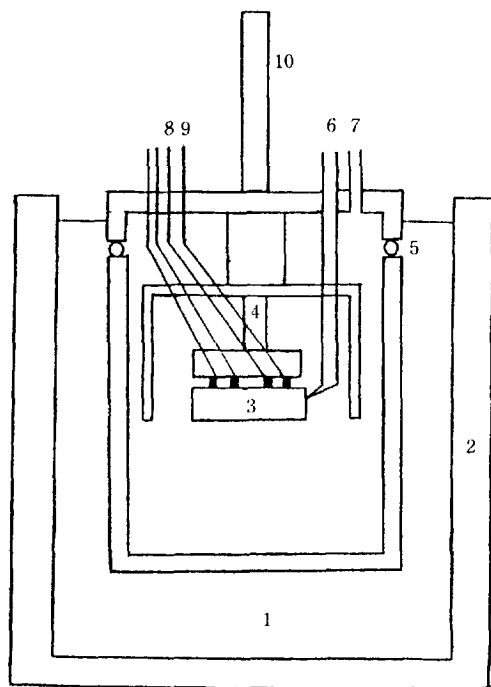


Fig. 1. Measuring apparatus of transition temperature.

1. Liquid nitrogen
2. Liquid nitrogen container
3. YBCO sample
4. Holder
5. O-ring
6. Thermocouple
7. Vacuum line
8. Voltage line to voltmeter
9. Current line from current source
10. Support

6.5로 조절하였다. pH가 조절된 혼합수용액을 80°C에서 천천히 가열하여 투명한 암청색 sol을 얻었다.

2-2. 합성된 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 의 물성 분석

온도변화에 따른 결정성장 및 초전도상의 확인을 위하여 온도단계별 powder XRD 분석을 수행하였으며 열처리온도에 따른 천이온도를 4-probe법으로 측정하였다. 또한 합성된 시료의 미세구조를 관찰하기 위해 SEM분석을 수행하였고 동(Cu) 평균원자가 및 산소 결합은 요오드 적정법을 이용하여 결정하였다.

2-3. 천이온도 측정장치

천이온도 측정장치 Fig. 1에 나타내었다. 시편에 4개의 point를 접촉시킨 다음 바깥쪽 2 point에서 일정 직류전류를 흘려주면서 안쪽 2 point사이의 전압강하를 측정하여 저항값을 계산하였다. 정확한 온도측정을 위

Table 1. Appearance of the dried materials derived from the nitrate solutions of various pH values

Initial pH	Appearance
3.88	Transparent matrix with 50% precipitation
5.5	Transparent
6.05	Transparent
6.5	Transparent
6.7	Transparent matrix a small piece of crystal
7.15	Transparent matrix with 40% precipitation
9.0	Totally precipitated

해 열전대를 시편에 직접 접촉시켰으며 액체질소를 이용하여 온도 변화에 따른 저항값의 변화를 측정하였다.

2-4. 여러 산화물과 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 의 혼합시료 제조

금속 질산염과 구연산의 혼합수용액을 만든 후 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 와 몰비가 1:1이 되게 ZrO_2 , SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO 등을 이 혼합수용액에 섞고 구연산법과 같은 방법으로 혼합시료를 제조하였다. 또한 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 와 여러 산화물과의 반응성을 조사하기 위해 XRD분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Sol생성의 pH 의존성

Sol생성은 용액의 제한된 pH범위에서 가능하였다. Table 1에 혼합수용액의 초기 pH에 따라 얻어지는 물질의 형태를 나타내었다. 투명한 암청색 sol을 pH 5.5-6.5 범위에서 얻었으며 이 pH범위 밖에서는 침전이나 결정화가 생성되었다. 투명성과 특정한 구조가 없음은 sol의 균일한 특성을 나타낸다. 이 sol은 점도가 크기 때문에 film과 fiber 등의 선재가공에 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대된다[15,16].

3-2. pH에 따른 천이온도의 영향

pH=3.88-7.15, 소결온도 900°C에서 처리한 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 의 천이온도를 Table 2에 나타내었다. 천이온도는 pH에 거의 무관하게 90K 이상의 값을 가졌으며, 이 결과는 XRD pattern과 잘 일치하였다. 이는 pH에

Table 2. Transition temperature(K) for the different pH values

pH value	T _c (onset)	T _c (end)	상온저항(mΩ)
3.88	95.7	93.7	3.6
6.25	97.3	94.0	3.2
7.15	105.0	94.7	7.7

Table 3. Transition temperature (K) with respect to sintering temperature

소결온도(℃)	T _c (onset)	T _c (end)	상온저항(mΩ)
850	195	< 77	36
870	110	94	14.5
900	97.3	94	3.2
950	106	97	13.3
급냉(소결: 900)	96.2	88.2	13.0

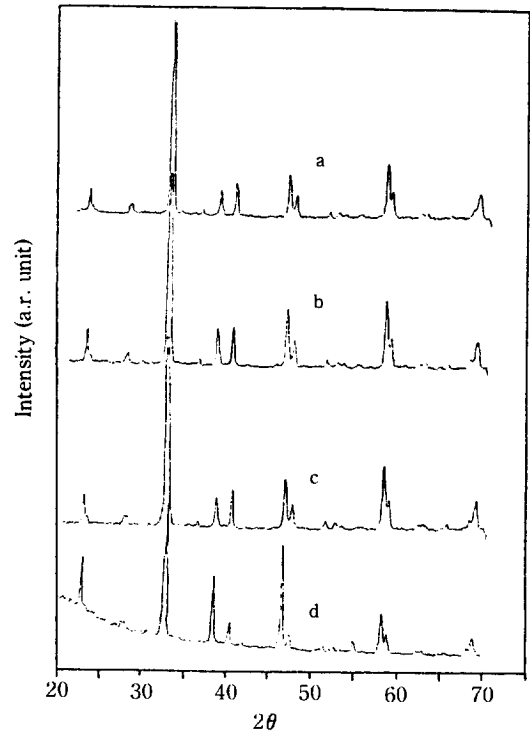
관계없이, 90K 이상의 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 초전도체가 생성됨을 의미한다.

3-3. 소결온도에 따른 천이온도의 영향

소결온도에 따른 천이온도를 측정하여 Table 3에 나타내었다. 소결온도 850℃에서 처리한 것은 처음에는 반도체성을 나타내다가 90K 근처에서 액체질소온도(77K)까지 저항이 감소하는 현상을 보였지만 저항이 완전히 0으로 떨어지지는 않았다. 그러나 저항이 감소하는 추세로 보아 천이온도가 액체질소 이하인 것으로 추정된다. 870℃에서 소결한 시편 역시 처음에는 850℃와 같은 거동을 보였지만, 천이온도 94K를 가짐을 관찰할 수 있었다. 900℃와 950℃에서 소결한 시편은 온도가 감소됨에 따라 금속성을 보이다가 각각 94K와 98K의 천이온도를 가짐을 알 수 있었다. 일반적으로 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 초전도체 제조시 급냉시키면 반도체성을 띠는 것으로 알려져 있는데[17] 본 연구에서는 88.2K의 천이온도를 보였다. 이는 습식법을 이용해서 시편을 제조했기 때문에 입도가 매우 작아 결정성장 반응성이 증가한 것으로 생각된다.

3-4. pH에 따른 XRD

pH=3.88-7.15, 소성온도 900℃에서 처리한 시료의 XRD pattern을 Fig. 2에 나타내었다. pH와 무관하게 각 시료는 거의 단일상의 XRD pattern을 보였다. 이것은 sol형성의 유무에 관계없이 Y : Ba : Cu=1 : 2 : 3의 비율로 혼합하기만 하면 90K 이상의 초전도체가 생성됨을 의미하며, 고상반응법과는 달리 출발물질들이


Fig. 2. XRD pattern vs. different pH values at 900℃ sintering.

a: 3.88, b: 5.97, c: 6.25, d: 7.15

atomic scale로 혼합되기 때문에 반응성이 훨씬 우수함을 보여준다.

3-5. 소결온도에 따른 XRD

소결온도변화에 따른 결정성장을 확인하기 위해 sol로부터 얻어진 precursor를 소결온도 500-1000℃에서 처리한 시료의 XRD pattern을 Fig. 3, Fig. 4에 나타내었다. 소결온도 500℃에서 처리한 시료는 $2\theta=25^\circ-27^\circ$, 33° , $40^\circ-45^\circ$ 에서 $BaCO_3$ peak를, $2\theta=29^\circ-33^\circ$ 에서 Y_2O_3 peak를, $2\theta=35^\circ-40^\circ$ 에서 CuO peak를 보이고 있으며, 800℃에서 처리한 시료는 $2\theta=47^\circ$ 와 58° peak가 분리되지 않았는데 이는 완전한 결정성장이 일어나지 못했음을 의미한다.

850℃에서 처리한 시료 역시 $2\theta=58^\circ$ peak가 완전히 분리되지 않았는데, 천이온도 측정결과와 비교해 보면 이 peak 분리여부에 따라 천이온도가 변하는 것 같다. 900℃에서 처리한 시료는 거의 단일상으로 알려진 문헌[12, 14] 결과와 잘 일치하고 있다. 950℃ XRD pattern은 900℃의 것과는 달리 $2\theta=22.5^\circ$, 38° , 46.5° peak 세기가 증가하였고, $2\theta=30^\circ$ 와 55° 에서 Y_2Ba-

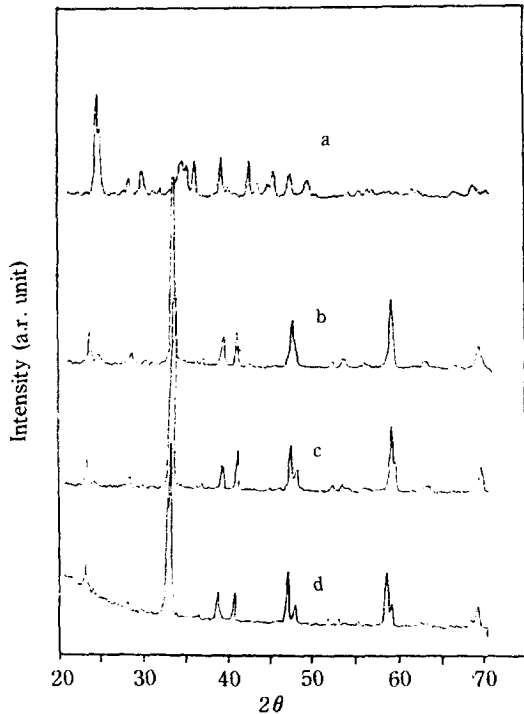


Fig. 3. XRD pattern vs. different sintering temperature at pH 6.05.
a: 500 °C, b: 800 °C, c: 850 °C, d: 900 °C

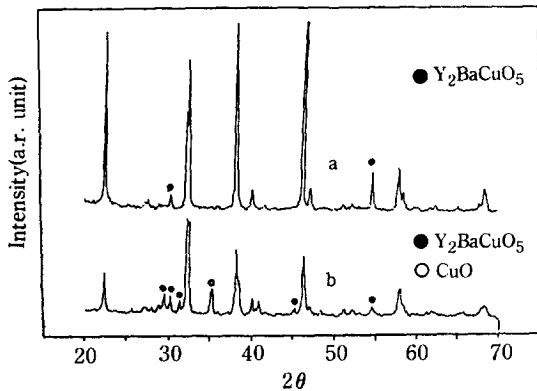


Fig. 4. XRD pattern vs. different sintering temperature at pH 6.05.
a: 950 °C, b: 1000 °C

CuO₅의 peak를 관찰할 수 있었는데 이것이 상온저항이 다소 증가한다는 것과 연관이 있는 것 같다.

1000°C에서 처리한 시료는 Y₂BaCuO₅ peak 뿐만 아니라 2θ=35°에서 CuO peak를 볼 수 있는데, 비교적 낮은 온도인 500°C로부터 YBa₂Cu₃O_{7-x} 초전도체상이

Table 4. Average copper valence and x value for different pH values in YBa₂Cu₃O_{7-x} (Sintering temp.: 900°C)

pH	3.88	6.05	7.15
Average copper valence	2.11	2.32	2.25
x	0.13	0.18	0.25

Table 5. Average copper valence and x value for different sintering temperatures in YBa₂Cu₃O_{7-x} (pH=6.05)

Sintering temp. (°C)	850	900	950	Quenching (900 °C sintering)
Average copper valence	2.11	2.32	2.34	2.19
x	0.39	0.18	0.16	0.31

형성되는 것은 sol-gel법을 사용함으로써 출발시료가 원자 level로 균일하게 혼합되었고, 입자크기가 매우 작기 때문에 결정성장의 반응속도가 증가했기 때문이다 [18].

3-6. pH와 소결온도에 따른 동 평균원자가

pH와 소결온도에 따른 동 평균원자가와 산소함량을 Table 4, Table 5에 각각 나타내었다. pH가 6.05일 때 동 평균원자가는 2.32로, 소결온도 950°C일 때 2.34로 가장 높게 나타났다. 900°C로 소결시킨 후 급냉시킨 시료의 동 평균원자가는 2.19로 소결온도 850°C에서 측정한 2.10보다 높게 나타났는데, 이는 Cava 등[19]이 보고한, 동 평균원자가가 커질수록 천이온도가 높아진다는 결과와 잘 일치하였다.

3-7. SEM 분석

Fig. 5에 pH=6, 소결온도 900, 950°C로 처리한 시료와 Fig. 6에 pH=3.88, 7.15, 소결온도 900°C로 처리한 시료의 SEM 사진을 각각 나타내었다. 어느 것이나 전형적인 YBa₂Cu₃O_{7-x}의 입자로 알려진 직사각형의 형태를 가짐을 알 수 있었고, 소결온도가 증가할수록 입자크기만이 점차 증대하는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 용액의 초기 pH에는 관계없이 거의 유사한 미세구조를 가졌으며, 이는 XRD pattern 결과와 일치하였다.

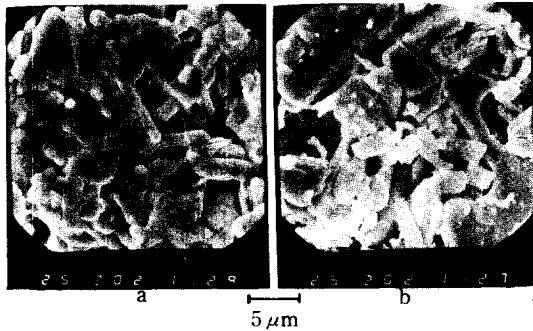


Fig. 5. SEM photograph of pellet after sintering.
a: 900°C, b: 950°C

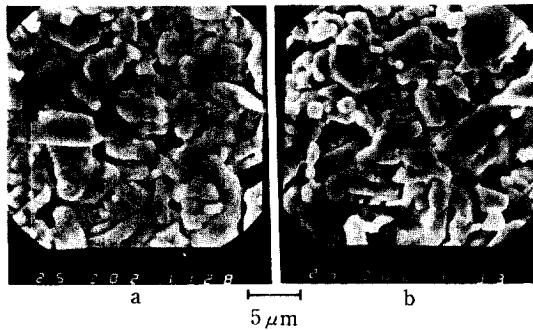


Fig. 6. SEM photograph of pellet after sintering
at 900°C.
a: pH = 3.88, b: pH = 7.15

3-8. 여러 산화물과 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 혼합시료의 XRD pattern

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 와 ZrO_2 , SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO 등을 몰비 1:1로 혼합한 시료의 XRD pattern을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 관찰할 수 있듯이 MgO 와 혼합한 시료만이 전형적인 초전도체 peak를 나타내었을 뿐, 그 이외의 것들은 Ba성분과 반응하여 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 BaAl_2O_4 , SiO_2 는 Ba_2SiO_4 , ZrO_2 는 BaZrO_3 의 새로운 결정상을 생성하여 초전도체 형성에 필요한 1:2:3의 몰비는 깨뜨렸다. 그러므로 이러한 산화물 초전도체 film을 만들기 위해서는 Y:Ba:Cu=1:2:3 몰비보다 과량의 Ba를 첨가시켜야 할 것이다. Ba과의 이러한 반응성은 여러 산화물들의 상전이로 설명할 수 있는데, SiO_2 는 870°C 부근에서 quartz에서 Tridymite [20]로, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 900°C 부근에서 $\delta, \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [21]로, ZrO_2 는 900-1000°C 부근에서 monoclinic에서 tetragonal [22]로 바뀌는 반면 NaCl 구조를 갖는 MgO [23]는 상전이가 없기 때문이다. 이로부터 MgO 를 substrate로 이용하면 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 초전도체 박막을 얻을 수 있을 것으로

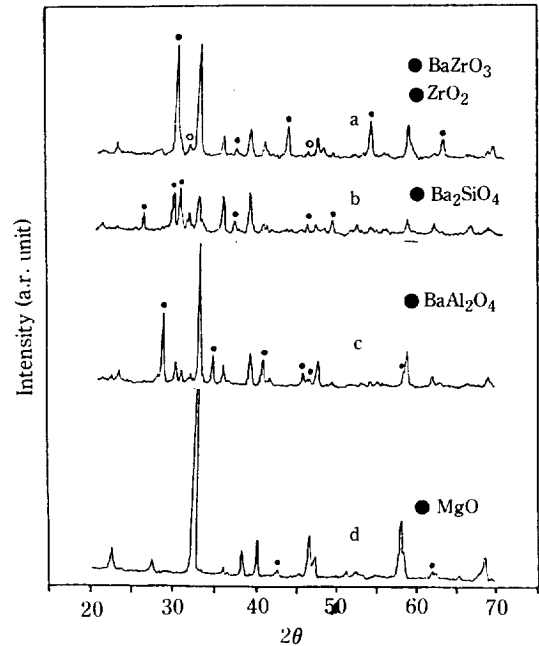


Fig. 7. XRD pattern vs. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ with various oxides.

a: ZrO_2 , b: SiO_2 , c: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, d: MgO

기대된다.

4. 결 론

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 초전도체를 구연산법을 이용하여 제조한 결과

1. 투명한 암청색 줄을 구연산법을 이용하여 pH=5.5-6.5, 양이온 몰비 Y:Ba:Cu=1:2:3으로 혼합된 질산수용액으로부터, 거의 단일상의 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 초전도체를 소결온도 900°C, 소결시간 2시간, 공기분위기하에서 얻었다.

2. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 초전도체 제조시 pH는 천이온도에 거의 영향을 미치지 않았으며 최적의 소결온도는 900-950°C로 그 때의 천이온도는 94-97 K였으며, 동평균원자가와 산소함량이 증가할수록 천이온도는 높아졌으며, pH=6.05, 소결온도 950°C에서 천이온도 97K로 가장 높게 나타났다.

3. pH가 6.05일 때 동 평균원자가는 2.32, 산소함량 6.82로, 소결온도 950°C일 때 동 평균원자가 2.34, 산소함량 6.34로 가장 높게 나타났으며, 이 때의 분자식은 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.68}^{\pm}\text{Cu}_{0.32}^{\pm}\text{O}_{6.82}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.66}^{\pm}\text{Cu}_{0.34}^{\pm}\text{O}_{6.84}$ 로 각각 표시할 수 있었다.

4. MgO는 ZrO_2 , SiO_2 , $\gamma-Al_2O_3$ 와는 달리 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 중의 Ba과 반응하지 않아 초전도 박막제조의 substrate로 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

본 연구의 수행을 위해 연구비를 지원해 주신 동양화학 주식회사에 깊은 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. Onnes, H.K.: *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden*, **119**, 120 (1911).
2. Bednorz, J.G. and Muller, K.A.: *Z. Phys.*, **B64**, 189 (1986).
3. Wu, M.K., et al.: *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 908 (1987).
4. Maeda, H., et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L209 (1988).
5. Sheng, Z.Z. and Herman, A.M.: *Nature*, **332**, 138 (1988).
6. Yamada, Y., et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L865 (1987).
7. McCallum, R.W., et al.: *Adv. Cer. Mat.*, **2**, 388 (1987).
8. Zheng, H., et al.: *Mat. Res. Soc. Symp. on High-Tc Superconductors*, Nevada, USA (1988).
9. Tarascon, J.M., et al.: *Adv. Cer. Mat.*, **2**, 498 (1987).
10. Gallagher, P.K., et al.: *Mat. Res. Bull.*, **7**, 7 (1987).
11. David, W.I.F., et al.: *Nature*, **327**, 310 (1987).
12. Chu, C.T. and Dunn, B.: *J. Am. Cer. Soc.*, **70**, C375 (1987).
13. Sanjines, R.: *J. Am. Cer. Soc.*, **71**, C512 (1988).
14. Villa, P.L., et al.: *J. Less-Common Met.*, **150**, 299 (1989).
15. Kawai, T., et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L736 (1987).
16. Sakka, S. and Kozuka, H. and Umeda, T.: *Nip.-Seya-Gaku-Ron.*, **96**, 468 (1988).
17. Munzakami, M., et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L2785 (1987).
18. Kitano, Y., et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(4), L394 (1987).
19. Cava, R.J., et al.: *Phys. Rev.*, **B36**, 5719 (1987).
20. Wells, A.F.: "Structural Inorganic Chemistry", Clavendon press, Oxford, England (1984).
21. *Ibid.*
22. *Ibid.*
23. *Ibid.*