

## 발화합성법에 의한 YBCO계 고온 초전도체 제조 및 특성

김영순 · 이영민 · 양석우 · 김연수\* · 박정식\*\* · 신형식†

전북대학교 공과대학 화학공학부

\*광양대학 석유화학공학과

\*\*한려대학교 석유화학공학과

(1999년 9월 7일 접수, 1999년 11월 15일 채택)

## Preparation and Characterization of YBCO High- $T_c$ Superconductor Manufactured by Pyrophoric Synthetic Method

Young-Soon Kim, Young-Min Lee, Suk-Woo Yang, Yeon-soo Kim, Jeoung-Shik Park\* and Hyung-Shik Shin

School of Chemical Engineering, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

\*Department of Petrochemical Engineering, Kwang Yang College, Kwangyang 545-800, Korea

\*\*Department of Petrochemical Engineering, Hanlyo University, Kwangyang 545-800, Korea

(Received 7 September 1999; accepted 15 November 1999)

### 요 약

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>계 고온 초전도체를 원료물질인 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, CuO 및 AgNO<sub>3</sub> 분말로부터 발화합성법으로 제조하였다. YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>(Y123)와 1 몰의 Y123에 Ag를 0.1 몰, 0.2 몰 및 0.3 몰 첨가한 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>Ag<sub>y</sub>O<sub>7-x</sub>(Y123-Ag<sub>y</sub>)의 특성을 입도분석기, differential scanning calorimeter(DSC), thermogravimetric analysis(TGA), X-ray diffractometer(XRD), 4단자 저항 측정장치(4-probe resistivity measuring equipment), scanning electron microscope(SEM) 및 electron probe microanalysis(EPMA) 등으로 분석하였다. 50 °C에서 건조한 발화용액은 210-240 °C 사이에서 발열반응이 일어나면서, 급격한 무게감소를 보여주는데, 240 °C에서의 무게감소는 75%였다. 발화된 분말은 810 °C와 975 °C 사이에서 흡열반응과 함께 무게감소가 있었으며, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>가 형성되는 것을 확인하였다. 880 °C에서 24시간 소결한 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>의  $T_{c,zero}$ 는 92.2 K였고, Y123에 Ag를 0.2 몰 첨가한 경우에 입자가 치밀한 미세구조를 갖는 것을 알 수 있었다.

**Abstract** - The YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> high-temperature superconductors were prepared by pyrophoric synthetic method from Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, CuO, and AgNO<sub>3</sub> powders. The superconducting properties of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> and YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>Ag<sub>y</sub>O<sub>7-x</sub> added to Ag of 0.1 mol, 0.2 mol, and 0.3 mol were investigated with particle size analyzer, differential scanning calorimeter(DSC), Thermogravimetric analysis(TGA), X-ray diffractometer(XRD), 4-probe resistivity measuring equipment, scanning electron microscope(SEM), and electron probe microanalysis(EPMA). The weight loss of 75% is observed in the temperature range of 210 °C to 240 °C, which occurs with an exothermic peak of the powder neutralized and dried at 50 °C. The powder prepared by pyrophoric synthetic method occurs with an endothermic peak and the weight loss in the temperature range of 810 °C to 975 °C, and the simultaneous formation of the YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>. The  $T_{c,zero}$  of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> sintered at 880 °C for 24 hr was 92.2 K, and microstructure of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>-Ag<sub>0.2</sub> was enhanced.

Key words: Superconductor, YBCO, Pyrophoric Synthetic Method, DTA, Ag, Particle Size

### 1. 서 론

일정한 온도 이하에서 갑자기 전기저항이 완전히 사라지는 현상을 초전도 상태라 하는데 이러한 초전도성의 발견은 인류역사에 있어 전기의 발명에 버금가는 중요한 사건으로 여겨져 왔다.

이와 같은 초전도 현상은 1911년 네덜란드의 Onnes[1]에 의해 극저온인 4 K에서 수은에 대하여 처음으로 발견된 이후, 1973년 23 K에서 Nb<sub>3</sub>Ge가 초전도성을 보이기까지 60년간 약 19 K의 상승이 있

었다. 그 후 1986년 Bednorz와 Müller[2]가 La계 산화물을 발견하였고, 1987년 Chu[3, 4] 등이 La를 Y으로 치환함으로써 Y-Ba-Cu-O계 고온 초전도체의 시대가 열리게 되었다. 고가의 액체헬륨을 사용해야 하는 저온 초전도체는 그 활용이 극히 제한되고 있으나, 전이온도가 90 K 이상인 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>(Y123) 초전도 산화물은 저가의 액체 질소를 사용할 수 있어 초전도체의 실용화에 획기적인 전기가 되었다.

그후 Y계보다 더 높은 전이온도( $T_c$ )를 갖는 즉, 105 K 및 125 K에서 완전 전도체가 되는 Bi계[5] 및 Tl계[6]의 산화물이 발견되었으나, 실용화하는 데에는 Bi계 및 Tl계 초전도체보다는 여러 가지 물리화학적 장점을 갖는 Y계 초전도체에 대한 연구가 활발히 진전되고 있

†E-mail: hsshin@chonbuk.ac.kr

다. 이러한 Y계 고온 초전도 산화물의 응용은 높은 외부 자장 하에서 큰 전류를 저항 없이 흘릴 수 있는 전류 통전 능력과 외부 자장 하에서의 자기부상 특성을 가지고 있기 때문에, 발전기, 전력저장, 송전 케이블 등의 전력시스템의 초전도화와 자기부상열차, 초고속 연산 컴퓨터, 입자가속기, 초전도 선박 및 초감도 계측기 등의 산업전반에 걸쳐 응용될 전망이다.

이러한 응용을 위해서는 bulk, 박막 또는 선재 등으로 다양하게 제조되어야 하며, 이에 따라 여러 가지 제조방법이 연구되고 있다. 특히, 고상반응법[7]으로 제조되는 bulk형 초전도체의 실용화를 위해서는 임계전류밀도( $J_c$ )를  $10^4$  A/cm<sup>2</sup> 이상으로 향상시켜야 하며, 세라믹스가 갖는 열악한 기계적 성질을 보완해야 한다.

또한, 각종 전력장치에 사용되고 있는 자석에 고온 초전도체를 본격적으로 이용하기 위해서는 휨성, 유연성 등의 기계적 특성과 고 자장하에서도 높은 임계전류밀도를 유지할 수 있어야 한다. 즉, 이러한 응용을 가속화하기 위하여  $J_c$ 와 자화율( $\chi$ )의 증가, 그리고 자기적·기계적 성질 등[8]을 보다 향상시켜야만 한다.

Bulk형 Y123 초전도체의 기계적 성질과  $J_c$ 를 제고하기 위하여 Ag, Pt, 또는  $Y_2BaCuO_5$  등[9-11]을 첨가함으로써 중요한 성과를 거두고 있으며, 제조방법에서도 균일한 혼합과 미세한 분말제조가 가능한 발화합성법[12-14]과 입계 사이의 결합을 줄이고 일방향 성장을 가져오는 용융공정 등[15-19]이 개발되었다.

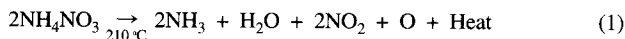
초전도체는 크게 박막, bulk 및 선재 상태로 제조되고 있으며, bulk 초전도체는 일반적으로 고상반응법[7]을 이용하여 제조되고 있다. 그러나 이 방법은 혼합(mixing), 하소(calcination) 및 소결(sintering) 등의 반복공정으로 이루어지는데 그 공정변수의 복잡성 때문에 재현성이 좋지 않으며 기계적인 분쇄로 인하여 균일하고 미세한 초전도 분말을 얻기가 어렵다.

본 연구에서는 화학적인 액상혼합이 이루어지며, 혼합액의 자연발화로 인하여 미세하고 균일한 분말을 제조할 수 있는 장점을 가진 발화합성법을 이용하여 Y123을 제조하였다. 또한, 이 방법으로 Y123 초전도체에 Ag를 첨가하여 제조하였으며 그 특성을 살펴보았다.

## 2. 실험

$Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ , CuO 및  $AgNO_3$ 를 출발물질로 사용하여 발화합성법으로 제조하며 그 제조과정을 Fig. 1에 나타내었다. 각각의 원료물질을 양론비에 따라 칭량하여 1N의 질산용액에 녹인 후, 이 용액을 chelation시키기 위해 chelation 비로 구연산(citric acid)을 첨가하고, 암모니아수를 사용하여 pH 7 용액을 만든다. 이 용액을 250 °C 건조기에서 약 5시간 동안 가열하면, 매우 낮은 밀도의 미세한 흑갈색의 분말을 얻는다.

원료물질을 녹이는 질산과 중화시에 사용한 암모니아가 반응하여 질산암모늄을 형성하는데, 이 질산암모늄은 다음과 같은 반응식으로 분해된다.



이 용액을 250 °C에서 건조시키면 발포(發泡)가 일어나며 동시에 자연 발화하여 탄소나 질소 등은 산화되어 없어지고 Y계 초전도체의 조성을 갖는 미세한 흑갈색의 분말이 만들어진다.

본 실험에서 킬레이트제로서 사용한 구연산(citric acid,  $C_6H_8O_7$ )의 -COOH 기가 금속 이온( $Y^{3+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ag^+$ )과 결합하여 (2)-(5)식의 반응식으로 다음과 같은 유기금속착물(organometallic complex)인  $[Y_2(C_6H_5O_3)_3]$ ,  $[Ba(C_6H_5O_3)]$ ,  $[Cu(C_6H_5O_3)]$  및  $[Ag_2(C_6H_5O_3)]$ 을 형성한다.

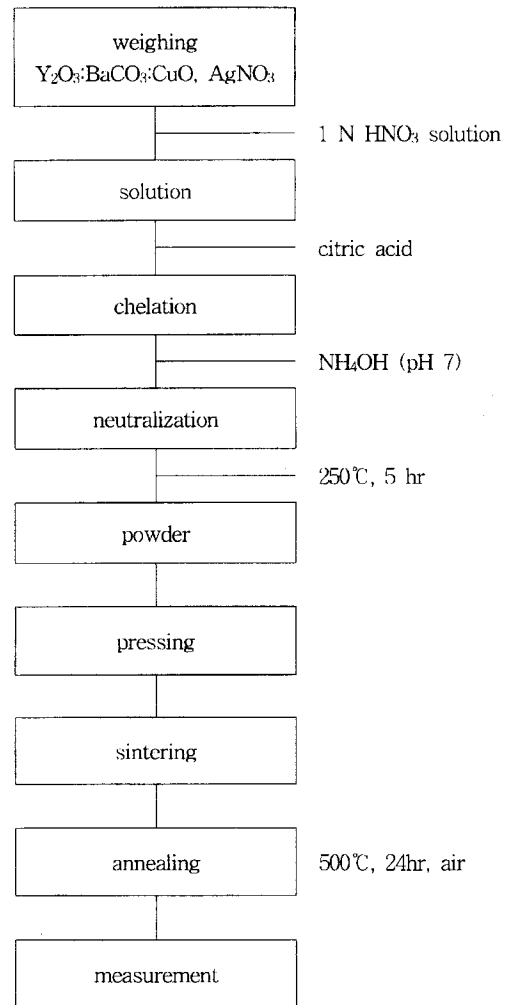
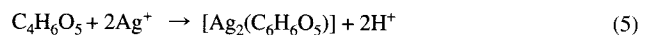
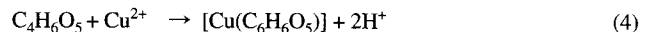
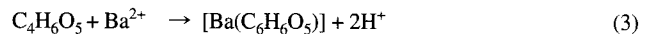
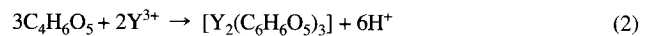


Fig. 1. Experimental procedure of pyrophoric synthetic method.



Y123 분말과 Ag를 몰비로  $y=0.1, 0.2$  및  $0.3$  첨가하여 얻은  $Y_1Ba_{2-x}Cu_3Ag_yO_{7-x}$  (Y123-Ag<sub>y</sub>) 분말을 250 kgf/cm<sup>2</sup> 압력을 가하여 원판의 형태로 성형한다. 이때 원판의 직경은 15.35 mm, 두께는 약 1 mm 였다. 성형체를 소결온도 880 °C에서 24시간 소결한 후, 서서히 온도를 낮추어 500 °C에서 24시간 열처리한 다음 공기 분위기에서 냉각하였다.

## 3. 측정방법

발화합성 용액의 열 특성 및 발화반응에 따른 반응 특성을 알아보기 위해 암모니아수를 사용하여 pH 7이 되도록 중화한 후, 용액을 발화시키지 않고 50 °C에서 진공 건조시켰다. 건조된 분말을 상온에서 시차 주사 열량 분석(DSC, differential scanning calorimeter)과 열중량 분석(TGA, thermogravimetric analysis)으로 상온에서 1,050 °C까지 5 °C/min의 속도로 가열하면서 열의 출입과 무게감소를 분석하였으며, 발화된 분말의 입자크기를 확인하기 위하여 측정 범위가 0.03-

700  $\mu\text{m}$ 인 입도분석기(particle size analyzer, Shimadzu SALD-2001)를 사용하였다.

소결시편의 결정구조 및 생성상을 확인하기 위하여 X-Ray 회절분석기(XRD, X-ray diffractometer : Rigaku III/A type)로 조사하였으며,  $\text{Cu}(K_{\alpha}=1.5418 \text{ \AA})$  target를 사용하여 20-60  $^{\circ}$ 구간을 회절선 분석하였다. Tube voltage와 current는 각각 30 kV와 20 mA이었으며 4  $^{\circ}/\text{min}$ 의 속도로 조사하였다.

초전도 임계온도( $T_c$ ) 이하에서는 전기전도도가 무한대가 되므로, 이를 확인하기 위하여 시편의 온도를 액체질소 온도까지 서서히 내리면서 온도변화에 대한 전기저항을 AC-4단자법을 이용하여 측정하였다. 이때 시편 사이에 발생하는 접촉저항을 감소하기 위하여 silver-paste를 이용하여 페인트 접촉을 하였다.

발화된 분말과 열처리한 시편의 표면을 scanning electron microscope (SEM, JSM-6400)와 electron probe microanalysis(EPMA, LINK-ISIS)로 관찰하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

50  $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조한 Y123 발화전 용액의 DSC와 TGA 곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 210-240  $^{\circ}\text{C}$  사이에서 발열반응이 일어났으며, 같은 온도인 210  $^{\circ}\text{C}$ 부터 급격한 무게감소를 보여주고 있다. 무게는 발열반응이 일어나는 시작온도에서 10%, 끝나는 온도에서 75% 감소되었다. 이러한 결과는 Bhattacharya 등[12]이 구연산(citric acid,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ )을 사용하여 Y123 전구 분말을 제조할 때 225  $^{\circ}\text{C}$ 에서 발화반응이 일어난다는 보고와 유사하다. 따라서 본 실험에서는 발화반응을 유도하기 위해 중화된 용액이 들어 있는 용기를 오븐에서 250  $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하며 5시간 동안 유지하였다. 가열하는 동안 중화된 용액 내에 들어 있는  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 는  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$  및  $\text{O}$  등의 여러 가지 기체로 분해되며 발생기 산소( $\text{O}$ )로 인한 발열반응에 의하여 열이 발생하는 것으로 알려져 있다[14]. 그 동안 용액은 거품을 일으키며 암갈색의 미세한 분말로 된다.

195  $^{\circ}\text{C}$  부근에서 흡열 peak가 나타나는데 구연산의 녹는점과 탈수되어 aconitic acid가 되는 반응 peak로, 이러한 결과는 polyacrylic acid를 chelating agent로 사용하고 졸-겔 법으로 Bi계 초전도체를 제

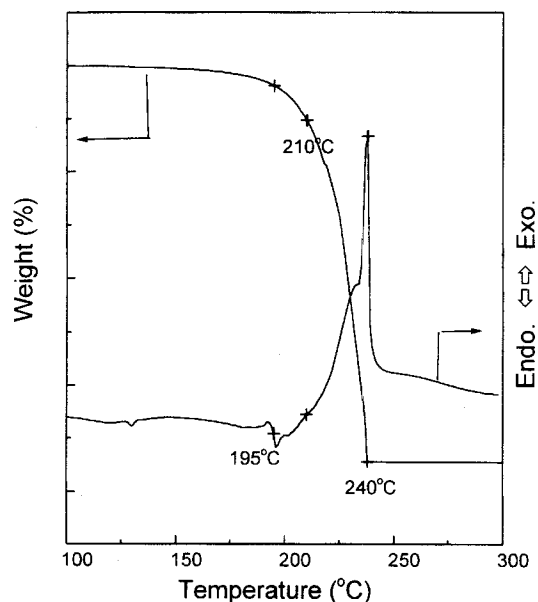


Fig. 2. DSC and TGA curves of the vacuum-dried material.

조한 경우 유기물의 연소로 나타나는 흡열 peak와 유사한 결과이다 [20]. 또한 사과산( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ )을 사용하여 Y계 초전도 분말과 선재를 제조할 경우 160  $^{\circ}\text{C}$  온도에서 나타나는 유기물의 반응 peak와도 같은 결과이다[21].

발화 용액의 pH의 변화에 대한 Y123 발화 분말을 입자분석기로 측정하였다. 측정시에 분말을 에탄올 10 ml에 Y123 분말을 1 g 넣어 현탁액을 만들고, 현탁액의 고른 분산을 위해 분산제(sodium hexametaphosphate, 0.01 wt%)를 첨가하고, 30분간 초음파 분산시켰다. 측정된 결과를 Fig. 3과 4에 나타내었다. 분말은 고른 분포상태를 갖고 있으며, 좋은 누적분포를 보이고 있다. pH 7에서의 분말이 가장 좋은 분포상태를 갖었으며, 이때 분말의 평균입자 크기는 0.360  $\mu\text{m}$ 였다. pH 5의 경우 평균입자 크기는 510  $\mu\text{m}$ 였고, pH 9의 경우 590  $\mu\text{m}$ 로 pH 7 보다 큰 입자였으며, 분포 또한 pH 7에서 좋았다. 이는 발화합성 용액의 pH가 Y123상의 생성 및 반응속도에 대한 영향을 조사한 실험[14]에서 pH 7에서 반응성이 가장 좋았고, 이때의 활성화에너지가 191 kJ/mol로 가장 낮은 결과를 보인 것에 대하여 초기 분말의 상태로서 pH 7이 좋은 분말임을 확인해 준다.

Fig. 3에서 0.600  $\mu\text{m}$  이상의 입자들은 발화시 응집된 분말들이 입자분석시에 분산되지 않아 나타나는 결과이다. 이는 Park[14, 21] 등의 실험에서 수십  $\mu\text{m}$  크기의 커다란 응집상으로 관찰된 SEM 사진 형태와 같은 결과라고 사료된다. 이 분말을 10 ml 에탄올에 0.1 g 넣어 5시간 초음파 분산시킨다. 분산된 용액 안에 cu sieve를 넣었다 빼고, 이를 건조시켜 백금 coating하여 SEM으로 관찰한 결과가 Fig. 5이다. 사진에서 sub-micro 이하의 분체가 묻혀져 있는 것을 확인할 수 있었다. 초전도 특성을 향상시키기 위하여 소량의 다른 물질을 첨가하기도 하며, 제2상을 첨가하여 용융공정을 사용하기도 하는데, 균일하게 분포하고 미세한 분말 특성을 갖는 이와 같은 방법을 사용하면 좋은 결과를 가져올 수 있을 것이다. 실제로 이 방법으로 Y211을 제조한 경우[23]에 고상반응법보다 활성화 에너지가 작게 나타난 것

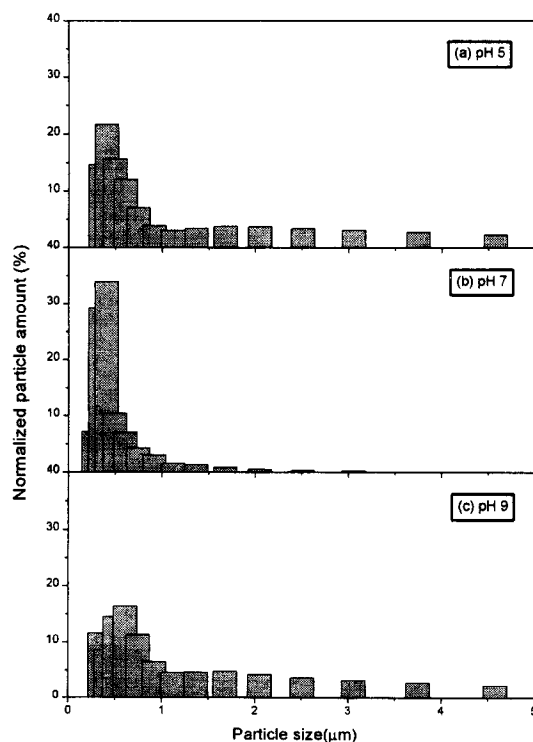


Fig. 3. Particle size analysis of powders prepared by pyrophoric synthetic method in various pH solutions at 250  $^{\circ}\text{C}$ .

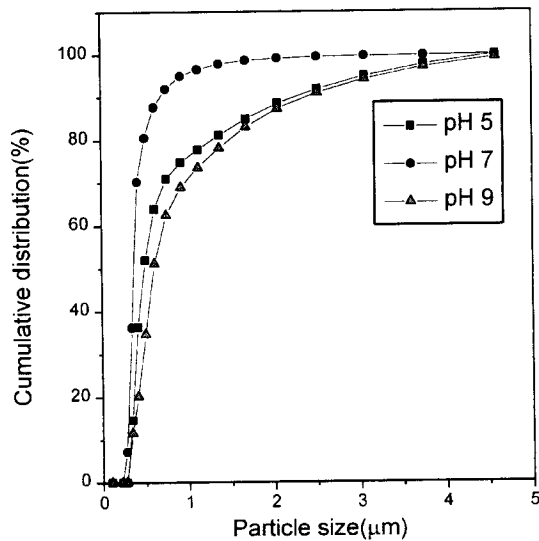


Fig. 4. Particle size distribution of powders prepared by pyrophoric synthetic method in various pH solutions at 250 °C.

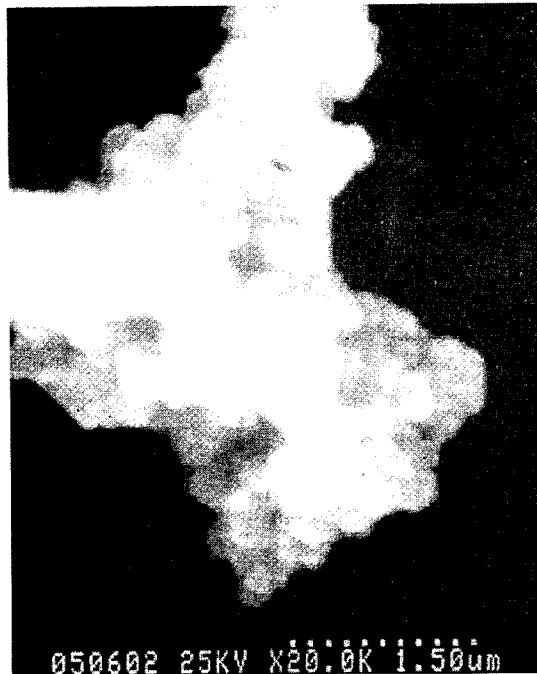


Fig. 5. Secondary electron image of powder prepared by pyrophoric synthetic method pH 7 solution at 250 °C.

도 미세하고 고른 분말 특성 때문인 것으로 나타났다.

Fig. 6은 발화합성(a)과 고상반응(b) Y123 분말의 열처리하기 전의 X-선 회절 곡선이다. 원료 peak인  $Y_2O_3$ , CuO 및  $BaCO_3$ 의 특성 peak가 나타났다. 그러나 발화 분말(a)는 CuO 대신  $Cu_2O$ 의 회절선이 얻어졌다. 이는 발화공정중 희박한 산소분위기에서 발화공정을 거치기 때문에  $Cu_2O$ 의 생성이 지배적이며, 300 °C에서 2시간 동안 열처리하면  $Cu_2O$ 의 회절선은 사라진 반면 CuO의 회절선이 생성[14]됨을 알 수 있었다.

Fig. 7은 발화된 분말의 DSC와 TGA 곡선이며, 800-975 °C 사이에서 두 개의 흡열 peak가 나타났다. 첫 번째 peak인 810 °C에서는  $BaCO_3$ 가 분해되고, 동시에  $CO_2$  발생으로 무게 감소가 일어나며 Y123이 생성되기 시작된다[24, 25]. 또한 무게 감소가 일어나는 온도인 880

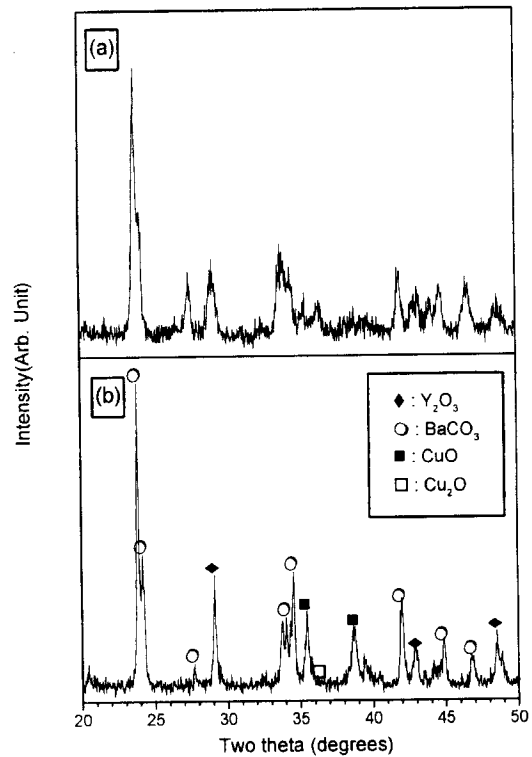


Fig. 6. The X-ray diffraction patterns of powder prepared by pyrophoric synthetic method(a) and solid state reaction(b).

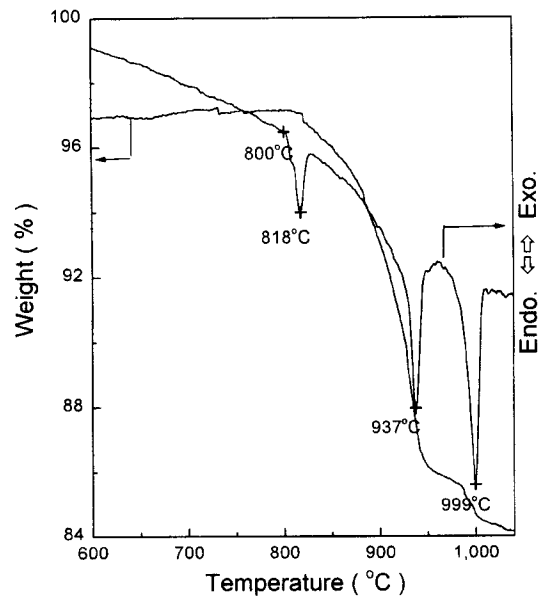
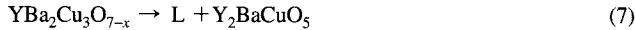
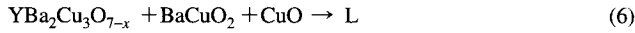


Fig. 7. DSC and TGA curves of Y123 powder manufactured by pyrophoric synthetic method.

°C에서 Y123이 급격히 생성되기 시작되는 것을 알 수 있다. 920 °C에서부터 나타나는 흡열 peak는 공정온도(eutectic temperature)로서 공정 반응식 (6)이 일어나는 온도이다[25]. Glycerol로 Y123을 제조한 Kamat[26] 등과 유사한 결과를 확인할 수 있었다. 이에 Y123을 제조할 경우 850-900 °C 등의 온도에서 소결하며 좋은 초전도 특성을 갖는 시료를 제조하기 위해서 24시간 이상 소결하며 여러 번 반복하기도 한다. 1,000 °C 부근에서 나타나는 흡열 peak는 Y123이 용융되는 온도로서 Y211과 액상으로 분리되는 포정 온도(peritectic tem-

perature)로서 포정 반응식 (7)이 일어나는 온도이다. Y123의 특성을 향상시키기 위해 이 온도에서 포정반응시키기도 한다.



Ag를 20 wt% 첨가한 Y123-Ag 발화 분말의 DSC와 TGA 곡선이 Fig. 8이다. Ag를 첨가하면 공정온도가 낮아지며 아울러 Y123이 형성되는 온도도 낮아지며, 포정온도 또한 Ag의 첨가량에 따라 낮아진다 [27, 28]. Fan[28] 등의 결과에 의하면 Ag를 18 wt% 첨가하면 포정온도가 970 °C까지 낮아지며, 전류밀도도 향상되었다.

Y123 분말을 880 °C에서 24시간 소결한 초전도 시편의 XRD 회절곡선이 Fig. 9이다. 전형적인 초전도상이 생성되었음을 확인하였다. 880 °C에서 24시간 소결한 시료의  $T_c$  곡선이 Fig. 10이다.  $T_{c, \text{onset}}$ 은 94.1 K이고  $T_{c, \text{zero}}$ 는 92.2 K로  $\Delta T$ 는 1.9 K였다. 발화합성법으로 Y123을 제조한 경우 [29] 고상반응법으로 제조한 경우 보다 활성화 에너지가

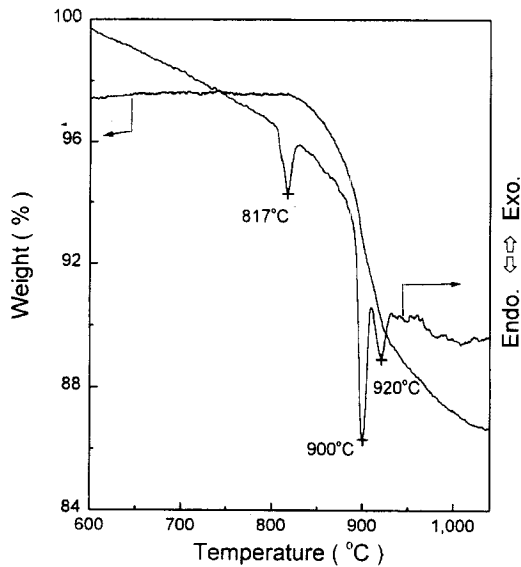


Fig. 8. DSC and TGA curves of Y123-Ag<sub>0.2</sub> powder manufactured by pyrophoric synthetic method.

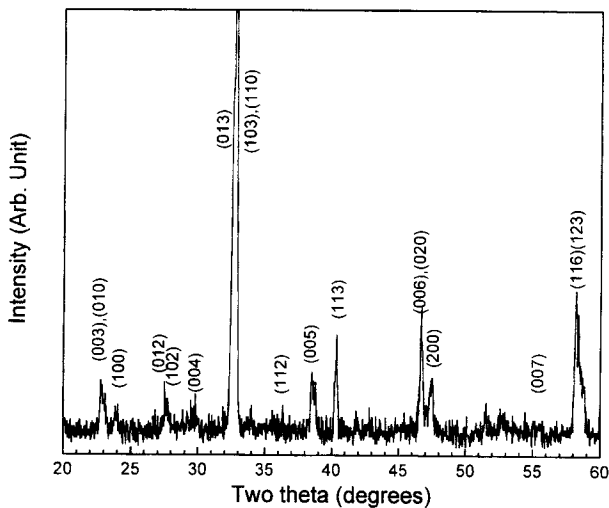


Fig. 9. The X-ray diffraction pattern of Y123 superconductor sintered at 880 °C for 24 hr.

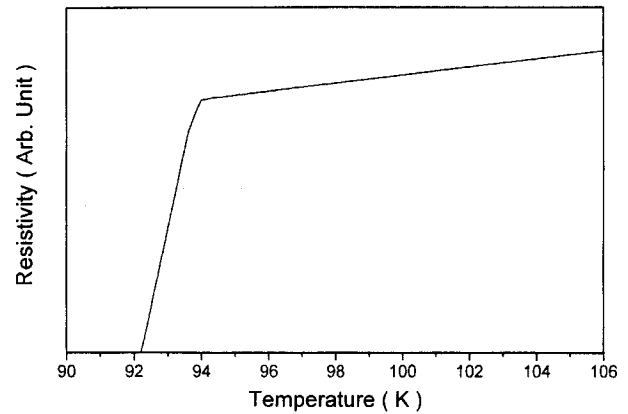


Fig. 10. Electrical resistivity as a function of temperature for Y123 pellet sintered at 880 °C for 24 hr.

적어 초전도상 생성속도가 빠르며, 미세구조도 좋은 결과를 가져왔다. 결국 미세하고 고른 분말이 좋은 하소 특성을 보여 주게 된 것으로 생각된다.

880 °C에서 24시간 소결한 초전도 시편의 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>(a)와 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>Ag<sub>y</sub>O<sub>7-x</sub>의 SEM 사진을 Fig. 11에 나타내었다. (b)는 0.1, (c)는 0.2, (d)는 0.3 몰 Ag를 첨가한 경우이다. Ag를 첨가하지 않은 시료보다 Ag를 첨가한 시료가 치밀한 구조를 갖는 것을 알 수 있다. 이 중 0.2 몰 첨가했을 때가 가장 좋은 미세구조를 가졌다.

Fig. 11의 (c)를 EPMA 분석한 결과가 Fig. 12(a)이고 점 A를 원소 분석한 결과가 Fig. 12(b)이다. Ag를 0.2 몰 첨가한 경우에는 입자 분포가 고르며, Ag의 분포도 균일하게 이루어졌다. 점 A의 원소비도

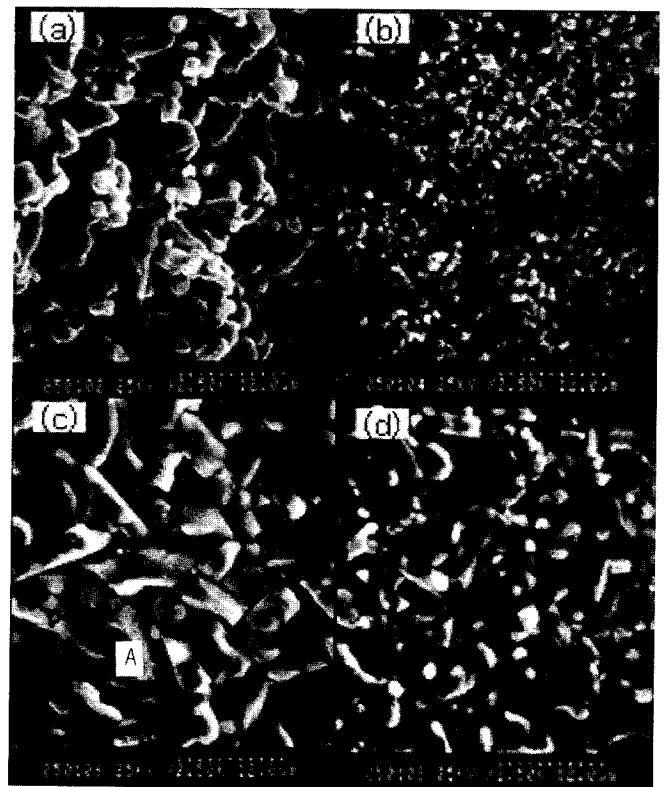


Fig. 11. Secondary electron images of superconductor after sintered for 24 hr at 880 °C.

(a) Y123, (b) Y123-Ag<sub>0.1</sub>, (c) Y123-Ag<sub>0.2</sub>, and (d) Y123-Ag<sub>0.3</sub>

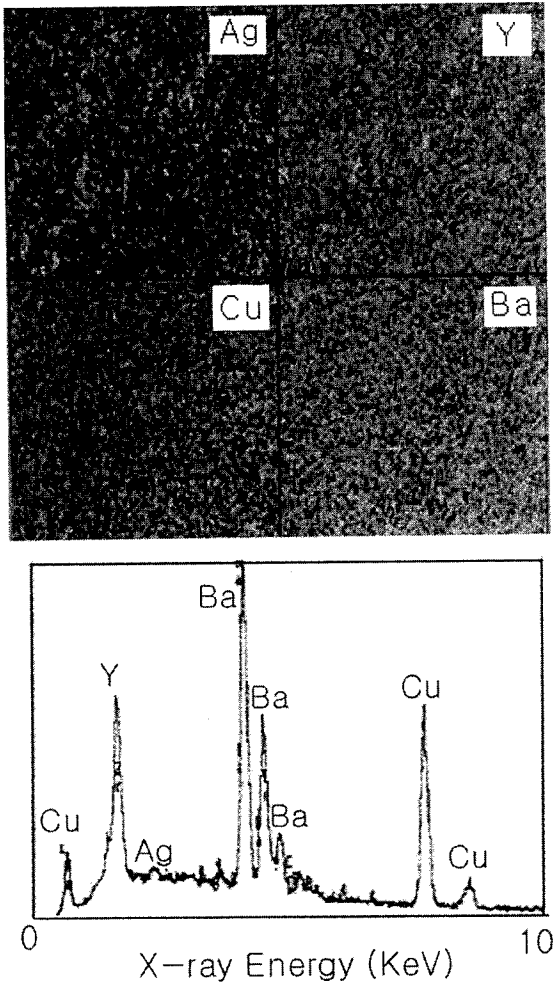


Fig. 12. (a) The two-dimensional distribution map for constituent element Ag, Y, Ba, Cu studied by EPMA for the area corresponding to that shown in Fig. 11(c). (b) EPMA spectra of grain A shown in Fig. 11.

Y : Ba : Cu=1 : 2 : 3을 가졌다. 더욱 치밀해진 미세구조 때문에 초전도 특성의 하나인 임계전류밀도에 큰 향상을 가져오리라 사료된다. 실제로 Yang[21, 22] 등은 발화합성법으로 Ag를 20 wt% 첨가하여 얻은 분말을 가지고 Y123 선재를 제조하였는데 임계전류밀도가 고상반응법에 비해서 높게 된 것을 확인하였다. Cu 대신 Ag를 일부 치환한 Kim[13, 30] 등의 경우에도 더욱 치밀하고, 입자가 커지며 이로 인해 밀도와 경도가 커지는 경우와 비슷한 결과이다.

## 5. 결 론

본 연구에서는  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 계 고온 초전도체를 원료물질인  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  및  $\text{AgNO}_3$  분말로부터 발화합성법으로 제조하였다. 50 °C에서 건조한 발화용액은 210-240 °C 사이에서 발열반응이 일어났으며, 동시에 같은 온도인 210 °C부터 급격한 무게감소를 보여주었고, 240 °C에서의 무게감소는 75%였다. 발화반응을 250 °C에서 5시간 실험을 수행하였다. 또한, 화학적인 액상혼합으로 발화시킨 분말의 입자크기는 0.360  $\mu\text{m}$ 로 고상반응법보다 좋은 소결 특성을 보여주었다. 발화된 분말은 810 °C와 975 °C 사이에서 무게감소를 동반한 흡열반응이 일어났고 이로부터  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 가 형성되는 것을 확인하였다. 880 °C에서 24시간 소결한  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 의  $T_{c,zero}$ 는 92.2 K였고, Ag

를 0.2 몰 첨가한 경우에 입자가 치밀한 미세구조를 갖는 것을 알 수 있었다.

## 참고문헌

- Onnes, H. K.: *Ledien Comm.*, 120b(1911).
- Bednorz, J. G. and Müller, K. A.: *Z. Phys.*, **B64**, 189(1986).
- Chu, C. W., Hor, P. H., Meng, R. L., Gao, L., Huang, Z. J. and Wang, Y. Q.: *Phys. Rev. Lett.*, **58**(4), 405(1987).
- Hor, P. H., Gao, L., Meng, R. L., Huang, Z. J., Wang, Y. Q., Forster, K., Vassiliou, J., Chu, C. W., Wu, M. K., Ashburn, J. R. and Jorng, C. J.: *Phys. Rev. Lett.*, **58**(9), 911(1987).
- Maeda, H., Tanaka, Y., Fukutomi, M. and Asano, T.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(2), L209(1988).
- Sheng, Z. Z., Hermann, A. M., Ali, A. E., Almasan, C., Estrada, J., Datta, T. and Matson, R. J.: *Phys. Rev. Lett.*, **60**(10), 937(1988).
- Xiao, G., Streitz, F. H., Gavrin, A., Du, Y. W. and Chien, C. L.: *Phys. Rev.*, **B35**(16), 8782(1987).
- Peterson, R. L. and Ekin, J. W.: *Phys. Rev.*, **B37**(16), 9848(1988).
- Kim, C. J., Kim, K. B., Hong, G. W. and Won, D. Y.: *J. Mater. Res.*, **7**(9) 2349(1992).
- Dwir, D., Affronte, M. and Pavuna, D.: *Appl. Phys. Lett.*, **55**(4), 399 (1989).
- Park, J. H., Kim, B. C. and Song, J. T.: *Korean J. of Mat. Res.*, **4**(1), 37(1994).
- Bhattacharya, D., Pathak, L. C., Mishra, S. K., Sen, D. and Chopra, K. L.: *Appl. Phys. Lett.*, **57**(20), 2145(1990).
- Kim, Y. S., Yang, S. W., Park, J. S. and Shin, H. S.: *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **7**(4), 639(1996).
- Park, J. S., Kim, Y. S., Yang, S. W., Kim, C. Y. and Shin, H. S.: *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **9**(2), 165(1998).
- Jin, S., Tiefel, T. H., Sherwood, R. C., Davis, M. E., van Dover, R. B., Kammlott, G. W., Fastnacht, R. A. and Keith, H. D.: *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 2074(1988).
- Salama, K., Selvamanikam, V., Gao, L. and Sun, K.: *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 2352(1989).
- Murakami, M., Morita, M., Doi, K. and Miyamoto, M.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 1189(1989).
- Fujimoto, H., Murakami, M., Gotoh, S., Koshizuka, N. and Tanaka, S.: *Adv. Superconductivity II*, 285(1990).
- Park, J. S., Kim, Y. S., Yang, S. W., Cho, I. J., Kim, C. Y. and Shin, H. S.: *Korean J. Chem. Eng.*, **15**, 304(1998).
- Sun, Y. K., Oh, I. H. and Lee, W. Y.: *Korean Journal of Chem. Eng.*, **14**(1), 59(1997).
- Yang, S. W., Kim, C. J., Hong, G. W. and Shin, H. S.: *Korean J. of Mat. Res.*, **8**(12), 1082(1998).
- Yang, S. W., Lee, Y. M., Kim, Y. S., Park, J. S., Kim, C. J., Hong, G. W. and Shin, H. S.: *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **9**(7), 1011 (1998).
- Park, J. S.: *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **10**(5), 772(1999).
- Kishan, P., Nagpaul, L. K. and Chatterjee, S. N.: *Solid State Commun.*, **65**, 1019(1988).
- Nomura, S., Yoshino, H. and Ando, K.: *J. of Crystal Growth*, **92**, 682(1988).
- Kamat, R. V., Vittal Rao, T. V., Pillai, K. T., Vaidya, V. N. and Sood, D. D.: *Physica C*, **181**, 245(1991).

27. Wiesner, U., Krabbes, G., Ueltzen, M., Magerkurth, C., Plewa, J. and Altenburg, H.: *Physica C*, **294**, 17(1998).
28. Fan, Z. G., Shan, Y. Q., Wang, W. H., Wang, X. Y., Soh, D. W. and Zaho, Z. X.: *Physica C*, **282**, 495(1997).
29. Park, J. S., Kim, Y. S. and Shin, H. S.: *HWAHAK KONGHAK* submitted 1999.
30. Kim, Y. S., Park, J. S., Chung, B. W. and Shin, H. S.: *Korean J. Chem. Eng.*, **12**, 563(1995).