

**유기산 열분해법으로 합성한  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  초전도체의 특성**  
 (Characterization of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  Superconductor Synthesized  
 by Organic Acid Salt Thermal Decomposition)

한양대학교 주광철\*, 이완재

1. 서론 : 초전도재료는 전력송전, 고자장발생, 자장차폐, Josephson소자등 많은 분야에 응용될 가능성이 커서 꿈의 재료로 불리우고 있다. 현재 실용화 되고 있는 금속계 초전도재료는  $T_c$ 가 낮아 경제성에 있어서 불리하다.  $T_c$ 가 높은 산화물 초전도재료는 Bi계에서 105K<sup>(1)</sup>, Tl에서 125K<sup>(2)</sup>, Hg에서 135K<sup>(3)</sup>등이 알려져 있으나 Tl계와 Hg계는 인체에 유해한 성분이 사용되므로 제조에 주의를 요하고 있다. Bi계 초전도재료는  $T_c$ 는 낮으나  $J_c$ 가 높고, 2212상과 2223상이 공존하며 2223상이 High  $T_c$ 를 나타내고 있어 실용화 연구가 활발히 진행되고 있다. 산화물 초전도재료의 합성방법으로 공침법, 졸-겔법등이 있으나 pH조절등 어려운 문제점이 있어 보다 쉬운 방법으로 유기산 열분해법<sup>(4,5)</sup>이 시도되고 있다. 이 방법은 원료가 저렴하고, 공기중 수분과 가수분해반응을 하지 않으며, 균일하고 미세한 분말을 얻을 수 있는 장점이 있다. 또한 소결온도를 낮추고 시간을 단축시킬 수 있다는 가능성도 기대된다. 본 연구는 유기산 열분해법에 의하여 Bi계 2223조성의 합성분말제조 조건과 하소, 소결 후 조직을 관찰하고 상을 측정하여 초전도 특성과의 관계를 조사 검토하였다.

2. 실험방법 :  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$ 의 분말을  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 의 화학량론조성이 되도록 칭량하여 유기산염 열분해법으로 합성했다. 유기산염 열분해법은 3가지 주요 화학반응으로 첫째, 혼합시킨 oxides와 carbonates를 질산으로 용해시켜 질산염을 만들고, 둘째, 금속양이온과 구연산의 chelate를 형성시키고, 셋째, 에틸렌 글리콜과 chelate를 형성하거나 chelate를 형성하지 않은 구연산의 중합체를 만든 후 약 90°C에서 가열교반을 하여 수분을 증발시킨다. 이와같이 순차적인 반응 후에 얻어진 rigid gel을 350°C에서 약 3시간 정도 열분해시키므로서 precursor를 얻었다. 이 precursor를 유자막으로 분쇄한 후, 750°C에서 8시간 동안 하소시키고, 다시 분쇄하여, 하소와 분쇄작업을 2회 반복했다. 분쇄한 분말은 LPA(Laser Particle Analyzer)에 의하여 입도측정을 했다. 성형은 5ton/cm<sup>2</sup>의 성형압으로 5mm(W) × 22mm(L) × 1mm(T)의 성형체를 얻었다. 소결은 860°C에서 20시간 동안 대기중에서 하였으며, 일부는 동일 성형압력으로 중간 press를 거쳐 같은 조건하에서 재소결했다. 소결 후 냉각은 600°C까지 1°C/min로 하고 그 후는 노냉을 했다. 이들 시편에 대해서 XRD로 2223상의 형성을 확인하고 4전자법으로  $T_c$ 를 측정하였으며, 조직을 EPMA 분석하여 각 성분의 분포를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰 : 2차 하소 후 분쇄한 분말의 평균입도는 약 14 $\mu\text{m}$ 이었으며, 분말은 약 65% 이상이 7~9 $\mu\text{m}$ 의 범위에 있고, 약 20%가 7 $\mu\text{m}$ 이하인 미세한 분말들이 얻어졌다. 각각 20시간과 40시간 동안 소결한 시편의  $T_c$ 측정을 한 결과 20시간과 40시간 모두 고온상과 저온상의 step을 보여주고 있으며,  $T_{\infty}$ 는 두 시편 모두 비슷하고,  $T_{90}$ 는 40시간 소결한 시편이 다소 상승한 값을 나타내었다. 또한, 40시간 동안 소결한 시편의 경우 resistive tail이 짧아지는 것으로 나타났으며 이는 불순상등이 소결시간의 증가와 함께 감소함을 의미하며, 고온상과 저온상의 step이 완만하게 되었고, 저온상의 transition영역이 고온상으로 이동함으로써 전체 transition영역이 좁혀지는 것을 알 수 있다. XRD로 각 시편의 상을 측정한 결과 20시간 소결했던 시편에서 나타나는 저온상인 2212 peak의 회절강도가 고온상인 2223 peak보다 강하게 나타났으나 40시간 소결의 경우에는 2212 peak이 약화되고 2223 peak이 상대적으로 강도가 높게 나타나  $T_c$

측정결과와 잘 대응하고 있다. EPMA에 의한 성분분석 결과 각 원소들의 용집현상이 나타났으며, 특히 Cu의 용집<sup>(6)</sup>현상이 두드러지게 나타났는데 이러한 용집현상은 Bi2223상이 균일하게 형성되지 못하고 고온상 2223과 저온상 2212가 혼재하고 있다는 것을 의미한다.

4. 결 론 : 유기산 열분해법으로 제조한  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  조성의 합성분말을 사용하여 하소, 성형, 소결 후 초전도 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 유기산 열분해법으로 제조한 합성분말의 조성은 균일하였다.
- 2) 하소에 의하여  $\text{SrCO}_3$ 와  $\text{CaCO}_3$  중의 탄소가 완전히 분해되었다.
- 3) 소결시간이 길어질수록 High  $T_c$ 상이 증가하였다.
- 4)  $T_c$ 는 High  $T_c$ 상과 Low  $T_c$ 상의 존재로 넓은 범위에 걸쳐 완만히 감소하였다.
- 5) 소결 조직은 EPMA분석에서 각 성분이 균일하게 분산되지 않고 국부적 용집이 나타났다.

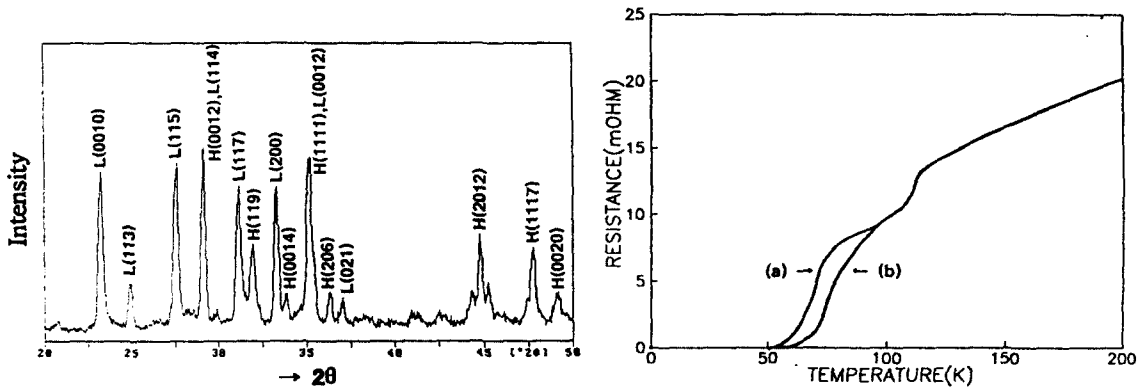


Fig. X-ray diffraction patterns of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  sintered at  $860^\circ\text{C}$  for 40hr. in air

Fig. Resistance vs Temperature of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  sintered at  $860^\circ\text{C}$  for (a) 20hr. and (b) 40hr. in air

### 5. 참고문헌

- 1) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. asano : Jan. J. Appl. Phys, 27 (1988) L209
- 2) A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo and H. R. Ott : Nature, 363 (1993) L56
- 3) Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, A. El Ali, C. Almasan, J. Estrada, T. Datta and R. J. Matson : Phys. Rev. Lett, 60 (1988) L937
- 4) T. Asaka, Y. Okazawa, and K. Tachikawa : J. Japan Inst. Metal, 56 (1992) L715
- 5) T. Asaka, Y. Okazawa, T. Hirayama and K. Tachikawa : Jan. J. Appl. Phys, 29 (1990) L280
- 6) K. C. Goretta, M. T. Lanagan, D. Y. Kaufman, A. C. Biondo, C. T. Wu, M. E. Loomans, M. R. Cheesman, R. B. Poepfel : ADVANCES in Powder Metallurgy & Particulate Materials, 8 (1992) L261