

2-Ethylhexanoate 화합물에서 제조한 고온초전도체 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

權正玉 · 洪順福 · 李麗旭 · 吳正植[†] · 鄭元福*

강원대학교 자연과학대학 화학과

[†] 화천종합고등학교

(1992. 7. 10 접수)

High T_c Superconductors $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ from 2-Ethylhexanoate Precursors

Jung Ohk Kweon, Soon Bok Hong, Sung Uhk Lee, Jung Sik Oh[†], and Won Yang Chung*

Department of Chemistry, Kangweon National University, Chuncheon 200-701, Korea

[†]Hwacheon General High School, Hwacheon 209-800, Korea

(Received July 10, 1992)

요 약. Y, Er, Yb, Ba 및 Cu를 각각 포함하는 유기금속 화합물인 2-ethylhexanoate 화합물을 합성하였다. 합성된 유기금속화합물들은 모두 공통용매에 녹아 균일혼합물을 형성하였으며 이들을 원료물질로 하여 고온초전도체 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y_{123}), $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Er_{123}) 및 $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Yb_{123})를 제조하였다. X-선 회절분석결과 이들은 단일상이 아니었으며 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (Y_{124})를 포함한 약간씩의 불순물상을 포함하고 있었고, 이것은 자화율 측정에서도 확인되었다. Ceramic method로 제조한 시료에 비하여 임계온도가 대체로 높았으며, 부피반자성자화율은 큰 변화가 없는 것으로 판단된다.

ABSTRACT. 2-Ethylhexanoate compounds which contained Y, Er, Yb, Ba, and Cu were prepared separately. These metallo-organic compounds were dissolved together in the common solvent and the solution was homogeneous. From these solution, high T_c superconductors $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y_{123}), $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Er_{123}), and $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Yb_{123}) were prepared. XRD analysis showed that these superconductors were not single phase and contained some impurity phases including $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (Y_{124}). This was also confirmed from the magnetic susceptibility measurement. Generally, critical temperatures were higher than that of the superconductors prepared by ceramic method. Volume diamagnetic susceptibility showed little variation compared to the specimen made by ceramic method.

서 론

고온초전도체 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (이하 Y_{123} 화합물로 약칭)는 전통적인 ceramic method로 많이 만들어진다. 그러나 이 방법은 기계적인 혼합에서 시작하므로 혼합분말이 균일한 조성을 갖기 어려워 단일상 생성물을 얻는데 문제가 있으리라고 생각되었으며, 많은 연구자들은 초기 단계에서 완전히 섞는 방법을 추구하였다. Nitrate¹, carbonate², oxalate³, acetate⁴ 등의 방법으로 세 가지 성분을 용액상태에서 완전히 섞거나 또는 공침시켜 Y_{123} 화합물을 제조하는데 사용하고 있다. 휘발성 유기금속 화합물들은 CVD

(chemical vapor deposition)의 방법으로 박막을 만드는 데 사용되고 있다. 금속의 β -diketonates로 acetylacetonates(acac), hexafluoroacetylacetonates(hfac), trifluoroacetylacetonate(tfac) 등이 있으며 이 중 일부 화합물들은 휘발성을 갖지 않는다. 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione(THD) 또는 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimethyl-4,6-octanedione(FOD)의 금속화합물들은 좋은 휘발성을 갖는다. Sievers 등⁵에 의해 최초로 보고된 FOD complex들은 200°C 이하에서 휘발성을 갖으므로 CVD 용도에 적합하다. 유기금속 화합물 중 휘발성이 없을 경우 공통용매에

녹여 bulk superconductor를 제조하거나 spin coating 등의 방법으로 박막을 제조할 수 있다. Vest 등⁶에 의해 최초로 보고된 metal neodecanoates 또는 2-ethylhexanoates 등은 종래 사용되었던 것보다 더 낮은 온도에서 BaTiO_3 , PbTiO_3 등의 삼성 분산화물을 제조하는데 사용되었다. Gross 등⁷은 2-ethylhexanoate 화합물을 사용하여 Y_{123} 박막을 제조하였으며, Hamdi 등⁸은 neodecanoate 화합물을 사용하여 Y_{124} 박막을 제조하였다. Hirano 등⁹은 alkoxide와 acetylacetonate 화합물을 사용하여 Y_{123} 박막을 제조하였다. Ushida 등¹⁰은 THD 화합물을 사용하여 MOCVD 방법으로 Y_{123} 박막을 제조하였다. 많은 연구자들이 유기금속 화합물을 출발물질로 하여 고온초전도체를 제조하는 경우 처음부터 분자수준의 혼합이 가능하므로 ceramic method를 사용하여 제조한 시료보다 더 좋은 특성을 갖는 고온초전도체를 제조할 수 있다고 발표하였다. 특히 금속을 포함하는 2-ethylhexanoate 화합물의 경우 혼합용액이 상당한 점도를 갖으므로 박막(thin film)이나 후막(thick film)의 제조에 적합하다고 알려졌다. 본 연구에서는 2-ethylhexanoic acid를 사용하여 유기금속화합물인 Cu -2-ethylhexanoate($\text{Cu}(\text{2-EH})_2$), Y -2-ethylhexanoate($\text{Y}(\text{2-EH})_3$), Er -2-ethylhexanoate($\text{Er}(\text{2-EH})_3$), Yb -2-ethylhexanoate($\text{Yb}(\text{2-EH})_3$) 및 Ba -2-ethylhexanoate($\text{Ba}(\text{2-EH})_2$)를 각각 합성하고 이들을 공통 용매에 녹여 Y_{123} , Er_{123} 및 Yb_{123} 화합물을 제조한 후 이들의 특성에 관하여 알아보려고 한다.

실 험

본 실험에서 사용한 시료는 Y_2O_3 (Aldrich, 99.99%), Er_2O_3 (Aldrich, 99.99%), Yb_2O_3 (Aldrich, 99.99%), 2-ethylhexanoic acid(Aldrich, 99%), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kanto, 99%), $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Junsei, 98.5%)이다. Y , Er , Yb , Ba 및 Cu 를 각각 포함하는 유기금속화합물인 2-ethylhexanoate 화합물을 합성하는데 Vest 등⁶의 문헌을 참고하였으며, 합성된 모든 화합물들은 최종적으로 공통용매인 toluene에 각각 녹인 후 원심분리하여 녹지 않는 성분을 제거하였다.

합성된 2-ethylhexanoate 화합물 내에 존재하는 금속의 양을 정확히 결정해야 올바른 조성을 갖는

123 화합물을 합성할 수 있다. 각각의 화합물들을 toluene에 녹이고 hot plate 상에서 건조시킨 후 전기로에서 완전히 하소(calcination) 시켰다. 이러한 방법으로 2-ethylhexanoate 화합물에서 금속산화물 또는 금속탄산물이 얻어질 때의 수율을 구했다. 모두 100%에 근접하나 $\text{Ba}(\text{2-EH})_2$ 만은 수율이 65% 가량이었는데, 이것은 용매를 완전히 증발시키지 못한 때문이며 용매를 더 증발시킬 경우 오히려 조성이 불균일해질 가능성이 있다. 결정된 금속 함유량을 이용하여 물비가 정확히 1:2:3이 되도록 평량하여 toluene에 완전히 녹였다. 이 때 세 가지 성분들은 완전히 녹아 투명한 혼합 용액을 형성하였다. Hot plate 상에서 toluene을 증발시킨 후 전기로에 넣고 900°C 에서 혼합물을 하소시켜 검정색의 분말을 얻었다. 분말을 펠렛(pellet)으로 만든 후 930°C 산소 분위기에서 열처리하여 최종 생성물을 얻었다.

유기금속 화합물들을 하소시킨 후 각각의 하소생성물에 대한 X-선 회절분석을 하였으며, 유기금속 화합물을 혼합하여 제조한 Y_{123} , Er_{123} 및 Yb_{123} 화합물에 대해서도 X-선 회절분석을 하였다(Philips Co., PW 1700 automated powder diffractometer). 표준사단자저주파수교류(standard four probe low frequency ac method) 방법¹¹으로 시료의 전기저항을 측정하였다. Lock-in 증폭기(Stanford research system)와 디지털 온도계(Keithley 740 scanning thermometer)를 PC와 접속시켜 사용하였다.

SQUID(Quantum Design)를 사용하여 시료의 자화율(susceptibility)을 온도의 함수로 측정하였으며, 자기장을 변화시키며 자기이력(magnetic hysteresis) 곡선도 구하였다.

결과 및 고찰

합성된 유기금속 화합물인 $\text{Cu}(\text{2-EH})_2$, $\text{Y}(\text{2-EH})_3$, $\text{Er}(\text{2-EH})_3$, $\text{Yb}(\text{2-EH})_3$ 및 $\text{Ba}(\text{2-EH})_2$ 를 하소시킨 후 하소 생성물에 대한 X-선 회절분석 결과 모두 순수한 산화물상이 얻어졌으며 $\text{Ba}(\text{2-EH})_2$ 의 경우에는 BaCO_3 가 생성되었음을 확인하여, 합성된 유기화합물들이 123 화합물을 제조하는데 적합함을 알 수 있었다.

금속 함유량으로부터 Y (또는 Er , Yb): Ba : Cu 의

물비가 정확히 1:2:3이 되도록 유기금속 화합물들을 평량하여 공통용매인 toluene에 함께 녹였다. 이 때 혼합용액은 투명하였으며 침전물이 없었다. 이 혼합용액을 hot plate 상에서 서서히 가열하여 용매를 증발시켰으며, 용매가 완전히 증발할 때까지 특정성분이 유리되지 않는 것으로 보아 분자 수준에서 혼합된 상태가 그대로 유지됨을 알 수 있었다. 용매를 증발시킨 분말 시료를 전기로에 넣고 하소시켜 검정색의 분말을 얻었다. 이것을 펠렛으로 만들어 다시 전기로에 넣고 산소 분위기하에서 열처리하여 최종적으로 얻은 시료는 검정색이었으며 green phase는 생성되지 않았다.

이렇게 생성된 Y_{123} , Er_{123} , 및 Yb_{123} 의 X-선 회절 분석결과는 Figs. 1~3과 같다. Fig. 1에서 Y_{123} 는 불순물상이 거의 없이 잘 생성되었음을 알 수 있다. 다만 $2\theta=30^\circ$ 부근에서 $YBa_2Cu_3O_7$ (이하 Y_{124} 로 약칭)과 Y_2BaCuO_5 에 해당하는 peak를 하나씩 볼 수 있으나 그 세기가 매우 약하여 극소량이 존재함을 알 수 있다. 본 연구에서 구한 Y_{123} 의 단위세포상수는 $a=3.829 \text{ \AA}$, $b=3.887 \text{ \AA}$ 및 $c=11.713 \text{ \AA}$ 이다. Fig. 2는 Er_{123} 의 X-선 회절분석 결과이며, 몇 개의 불순물 peak들을 볼 수 있다. RaO^{12} 등은 Er - Ba - Cu - O 계에 대한 연구에서 $Er_{0.5}Y_{0.5}Ba_2Cu_3O_7$ 의 X-선 회절 pattern은 Y_{123} 와 같으나 순수 Er_{123} 의 X-선 회절 pattern은 Y_{123} 와 다르다고 하였으며, Er_2BaCuO_5 의 불순물상이 존재함을 보고하였다. 본 연구결과는 RaO 등의 결과와 약간 차이가 있는데 즉 Er_2BaCuO_5 에 해당하는 peak도 하나 존재하나 Er_{124} 에 해당하는

peak들도 $2\theta=30^\circ$ 부근에서 몇개 볼 수 있다. 한편 Tarascon 등¹³은 희토류 원소들(rare earth elements)로 치환된 Y_{123} 의 연구에서 Er_{123} 는 단일상을 보임을 보고하였다. 본 연구에서 구한 Er_{123} 의 단위세포상수는 $a=3.827 \text{ \AA}$, $b=3.888 \text{ \AA}$ 및 $c=11.706 \text{ \AA}$ 로써 Y_{123} 의 값에 비해 약간 작으며, 열처리 후 펠렛의 크기도 Er_{123} 가 더 작았다. 이상으로부터 ceramic method로 시료를 제조한 다른 연구결과에서는 불순물이 검출되지 않았거나 Er_2BaCuO_5 등의 불순물이 소량존재함을 알 수 있다. Y_{123} 를 ceramic method로 제조했던 본인의 다른 연구결과¹⁴에서도 X-선 분석결과로부터는 불순물을 전혀 검출할 수 없었다. 그러나 유기금속 화합물을 출발물질로 사용한 본 연구 결과에서는 Y_{124} 또는 Er_{124} 가 주 불순물이며 Er_2BaCuO_5 와 기타 성분을 알 수 없는 불순물이 소량 존재함을 알 수 있다. Ceramic method에서는 각 성분들의 최초 혼합과정이 기계적이므로 혼합에 한계가 있으나, 본 연구에서는 분자수준의 혼합이므로 최초의 혼합상태는 완벽하다. 한편 124 화합물은 123에 비해 그 구조가 복잡하며, 보통의 ceramic method로는 제조가 불가능하다. 따라서 열압축(hot press), 고압산소분위기 등의 특별한 방법을 쓰거나 질산, Na_2CO_3 등을 촉매로 사용해야 제조가능하다. 그러나 시료의 균일한 혼합이 가능한 본 연구 조건이 124 화합물의 제조에 적합하다고 보면 124 화합물이 생성됨에 따라 최초 1:2:3의 조성으로부터 벗어나며 Y_2BaCuO_5 및 기타 불순물이 생성되는 것으로 볼 수 있다. 이러한 점은 Tanaka 등¹⁵의 연구결과

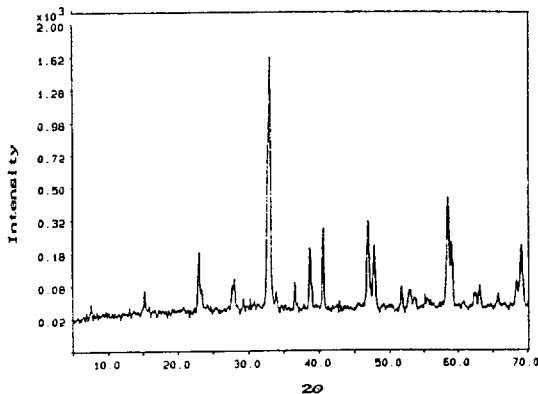


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of $YBa_2Cu_3O_{7-s}$.

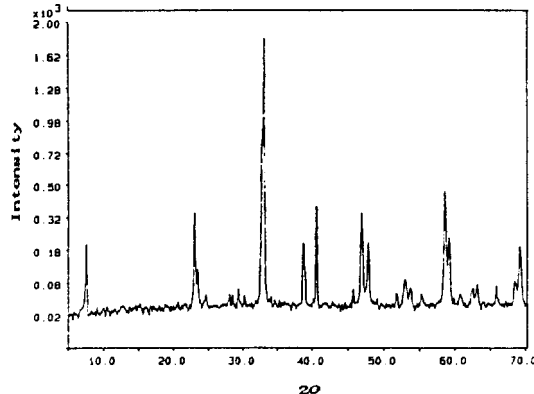


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of $ErBa_2Cu_3O_{7-s}$.

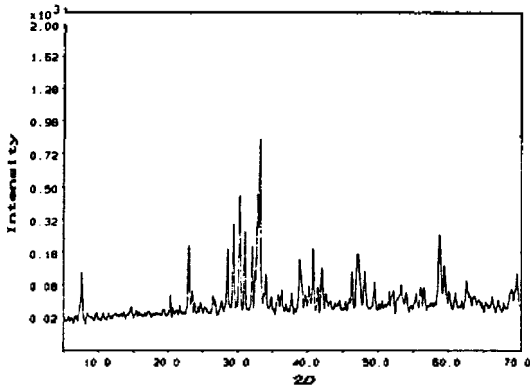


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

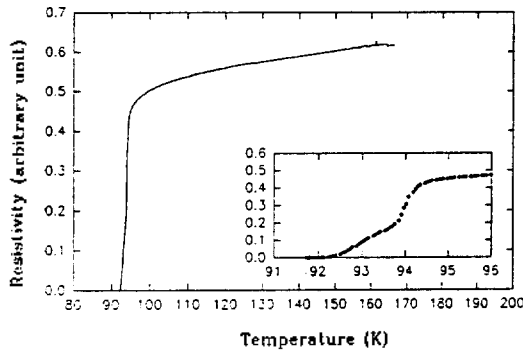


Fig. 4. Temperature dependence of the resistivity for the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

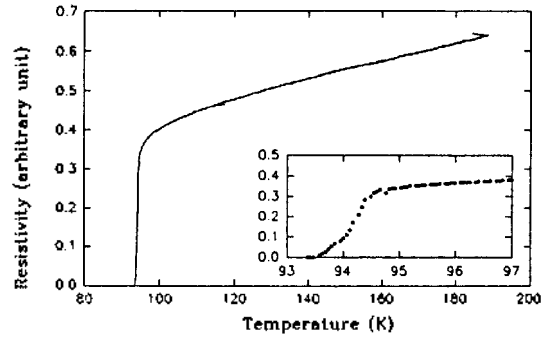


Fig. 5. Temperature dependence of the resistivity for the $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

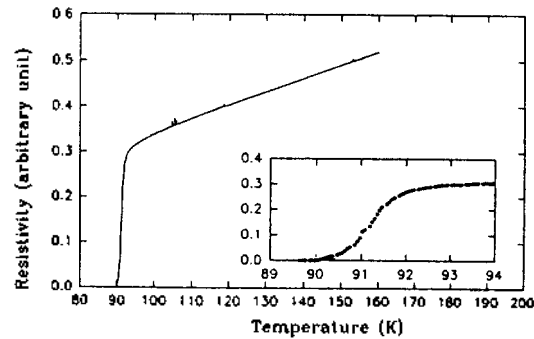


Fig. 6. Temperature dependence of the resistivity for the $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

에서도 지적된 바가 있는데, 그들이 sol-gel 방법으로 Y_{123} 를 제조하였을 때 Y_{124} 가 소량 생성됨을 알았고 Y_{124} 를 제조하였을 때는 Y_{123} 가 전혀 존재하지 않는 순수한 상을 얻었다. 그들은 800°C 이하의 온도에서는 Y_{124} 가 안정상이며, 정방정계의 Y_{123} 가 준안정상이라고 주장하였다. 123 화합물은 온도변화에 따라 산소결함이 생기며 습기에 노출되었을 때 분해가 되나, 124 화합물은 온도와 수분에 의한 영향을 전혀 받지 않으므로 그들의 주장은 타당성이 있다. Fig. 3은 Yb_{123} 의 X-선 분석결과로써, 상당량의 불순물이 존재함을 알 수 있다. Tarascon 등¹³도 Yb_{123} 에서 불순물이 존재함을 보고하였다. 본 연구에서는 불순물상이 많이 나타나 X-선 분석결과로부터 얻어지는 단위세포상수의 값을 신뢰할 수 없으므로 단위세포상수 값을 구하지 않았다. 그러나 열처리 후 펠렛의 크기가 열처리 전보다 증가하였음을 볼 수

있었다. Yb의 원료로서 ytterbium(III) 산화물을 사용하였으나 Yb 이온이 두 가지의 원자를 갖을 수 있으므로 불순물상이 생성되었을 것으로 생각된다.

Figs. 4~6은 시료들의 임계온도(T_c) 측정결과이며, 모두 123 고온초전도체의 일반적 특성을 나타내고 있다. Y_{123} 의 경우 T_c onset은 94.3 K , T_c offset은 92.2 K 이며 중간을 임계온도로 잡으면 $T_c = 93.3\text{ K}$ 가 된다. Er_{123} 의 경우 T_c onset = 94.7 K , T_c offset = 93.5 K 이며, $T_c = 94.1\text{ K}$ 이다. Yb_{123} 의 경우 T_c onset = 92.0 K , T_c offset = 90.0 K 이며 $T_c = 91.0\text{ K}$ 이다. Tarascon 등¹³은 ceramic method로 제조한 $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Re=rare earth elements)의 연구결과에서 Y_{123} 의 $T_c = 93.4\text{ K}$, Er_{123} 의 $T_c = 92.4\text{ K}$ 및 Yb_{123} 의 $T_c = 87.0\text{ K}$ 임을 보고했다. Oota 등¹⁴도 ceramic method로 제조한 Er_{123} 의 $T_c = 90.0 \pm 0.7\text{ K}$ 임을 보고했다. 이상으로부터 유기금속 화합물로부터 123 화합물을 제조한 본 연구 결과와 ceramic method로 123 화

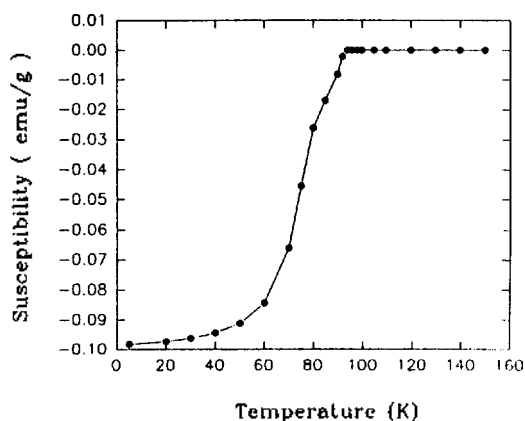


Fig. 7. Susceptibility as a function of temperature for the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

합물을 제조한 다른 연구자들의 연구결과를 비교할 수 있다. Y_{123} 의 경우는 큰 차이는 없으나 Er_{123} 나 Yb_{123} 의 경우에는 본 연구 결과의 임계온도가 2~4 K 정도 높음을 알 수 있다. 따라서 임계온도를 극대화시키려면 각 시료들의 최초 혼합 상태가 매우 중요함을 알 수 있으며, 유기금속 화합물을 사용한 본 연구의 장점을 알 수 있다.

Fig. 7은 자기모멘트 측정 결과로써 93.5 K에서 자기모멘트가 급격하게 감소하기 시작하는 것으로 보아 임계온도 측정결과와 잘 일치함을 알 수 있다. 그러나 곡선 중간의 완만한 턱으로부터 순수한 Y_{123} 상이 아닌 불순물의 존재를 알 수 있으며, 턱이 80 K 부근에 존재하므로 임계온도가 80 K인 Y_{124} 임을 알 수 있다.

Fig. 8은 77 K에서 얻은 시료들의 자기이력곡선이다. X-선 회절분석 결과로부터 구한 각 시료들의 밀도는 $\text{Y}_{123}=6.34 \text{ g/cm}^3$, $\text{Er}_{123}=7.07 \text{ g/cm}^3$, $\text{Yb}_{123}=7.22 \text{ g/cm}^3$ 이다. 이 data를 이용하여 구한 각 시료들의 부피반자성자화율(volume diamagnetic susceptibility)은 $\text{Y}_{123}=28\%$, $\text{Er}_{123}=40\%$ 및 $\text{Yb}_{123}=65\%$ 이다. Yb_{123} 의 경우 불순물이 상당량 생성되었으므로 위의 값은 산빙성이 부족하며, Yb_{123} 시료의 겉보기 밀도로부터 구한 값과 위의 값의 평균을 구하면 49%를 얻을 수 있다. Tarascon 등¹³이 ceramic method로 제조한 시료들의 부피반자성자화율은 $\text{Y}_{123}=35\%$, $\text{Er}_{123}=34\%$ 및 $\text{Yb}_{123}=49\%$ 이었으며, Octa¹⁶ 등이 같은 방법으로 제조한 Er_{123} 는 50%의 부피반

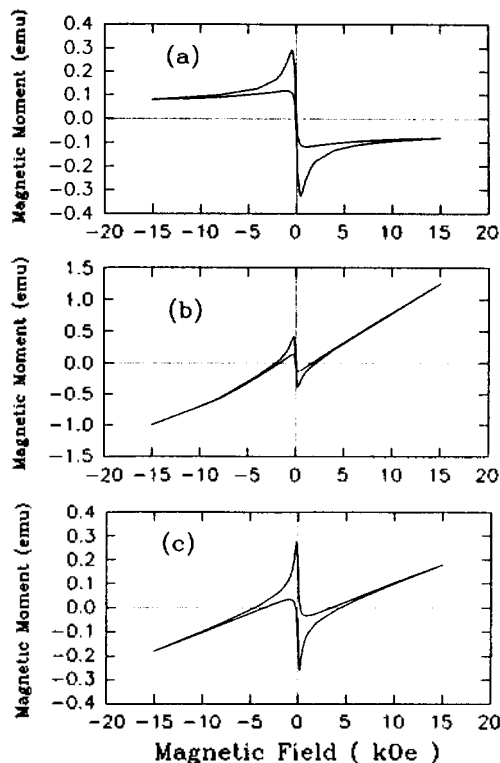


Fig. 8. Superconducting-state magnetization as a function of the magnetic field at 77 K (a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, (b) $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, (c) $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

자성 자화율을 나타내었다. 따라서 유기금속 화합물로부터 제조한 123 화합물의 경우 ceramic method로 제조한 시료와 부피반자성자화율이 대체로 비슷함을 알 수 있다.

유기금속화합물로부터 제조한 123 화합물은 ceramic method로 제조한 123 화합물과 약간의 차이점을 갖는다. X-선 회절분석 결과에서 보면 유기금속화합물을 사용한 경우 불순물이 대체로 증가함을 알 수 있다. 유기금속화합물을 사용하여 123 화합물을 제조하는 경우 많은 연구자들은 여러 성분들이 처음부터 분자수준에서 섞였으므로 순수하며 더 좋은 특성을 갖는 123 화합물이 생성될 수 있다고 주장한다. 그러나 본 연구 결과는 이같은 주장과는 다르며 Y_{124} 를 비롯한 불순물 상은 많아지며 임계온도는 증가하고 부피반자성자화율은 대체로 변화가 없음을 알 수 있다. 그러나 임계온도 및 부피반자성자화율의 값으로 보아 최초 시료들의 균일혼합이

두 가지 성질에 중요한 역할을 하는 것으로 판단된다.

결 론

1) 유기금속 화합물인 2-ethylhexanoate complex를 합성하여 공융용매에 녹였을 때 각 성분들의 분리 또는 침전물의 생성이 없었으며 분자 수준의 혼합용액을 만들 수 있다.

2) 최초 시료의 균일한 혼합이 불순물인 124 화합물의 제조에 적당한 조건이 되어 124 화합물이 주 불순물로 생성되며, 전체적인 조성을 유지하기 위해 다른 불순물들도 소량 생성된다.

3) Ceramic method로 제조한 시료에 비하여 임계온도가 대체로 증가함을 보였으며, 이것은 최초 시료의 균일한 혼합에 기인한다.

본 연구는 1990년도 문교부지원 한국학술진흥재단의 지방대학육성과세 학술연구 조성비에 의해 연구되었으며 이에 감사드린다.

인 용 문 헌

1. S. Davison, K. Smith, Y.-C. Zhang, J.-H. Liu, R. Kershaw, K. Dwight, and A. Wold, "Chemistry of High-Temperature Superconductors", ACS Symposium Series 351, 65~78 (1987).
2. A. M. Kini, U. Geiser, H. C. Kao, K. D. Carlson, H. H. Wanf, M. R. Monaghan, and J. M. Williams, *Inorg. Chem.*, **26**, 1836 (1987).
3. X. Z. Wang, H. Henry, J. Lovage, I. Flosenman, *Sol. St. Commun.*, **64**(6), 881 (1987).
4. C. E. Rice, R. B. Van Dover, and G. J. Fisanick, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(25), 1842 (1987).
5. C. S. Springer, Jr., D. W. Meek, and R. E. Sievers, *Inorg. Chem.*, **6**, 1105 (1967).
6. G. M. Vest and S. Singaram, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **60**, 35 (1986).
7. M. E. Gross, M. Honig, S. H. Liou, P. K. Gallagher, and J. Kwo, *Appl. Phys. Lett.*, **52**(2), 160 (1988).
8. A. H. Hamdi, J. V. Mantese, A. L. Michele, R. C. O. Laugal, and D. F. Dungan, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(25), 2152 (1987).
9. S. Hirano, T. Hayashi, and M. Miurs, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(4), 885 (1990).
10. T. Ushida, and K. Higashiyama, *ISTEC Journal*, **4**(4), 30 (1990).
11. K. Nahm, W. H. Kettler, M. Rosenberg, and R. Wermhardt, Jr., *Phys. F: Met. Phys.*, **10**, 2459 (1987).
12. R. A. Mohan Ram, N. Y. Vasanthacharya, P. Ganguly, and C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.*, **69** (186) (1987).
13. J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, L. H. Greene, G. W. Hull, and E. M. Vogel, *Phys. Rev. B*, **36**(1), 226 (1987).
14. 정원양, 권정욱, 조은경, 김경남, 한상목, 대한화학회지, **36**(1), 16 (1992).
15. H. Murakami, S. Yaegashi, J. Nishino, Y. Shiohara, and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**(3), L445 (1990).
16. A. Oota, Y. Kiyoshima, A. Shimono, K. Koyama, N. Kamegashira, and S. Noguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(9), 1543 (1987).