

## $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ 와 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ 의 상 안정성에 대한 산소분압의 영향

박민수 · 이화성 · 안병태

한국과학기술원 재료공학과

### Effect of the Oxygen Partial Pressure on the Phase Stability of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$

Min Soo Park, Hwa Sung Lee and Byung Tae Ahn

Department of Materials Science and Engineering, KAIST

**초 록** 산소전하적정법을 사용하여 820°C에서 산소분압변화에 따른  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ 와  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ 의 상 안정성을 연구하였다. 산소분압이 낮아지면서  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ 는 산소분압  $2.2 \times 10^{-3}$  atm에서 용융되었고  $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ 는  $8.0 \times 10^{-3}$  atm에서  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$ ,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ ,  $\text{Cu}_4\text{O}_3$ 의 세가지 상으로 분해되기 시작하여  $4.3 \times 10^{-3}$  atm에서 완전히 분해되었다. 전체조성을  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 으로 혼합한  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ ,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ ,  $\text{CuO}$ 의 중간화합물들의 고상반응에 의해서는 820°C에서 산소분압을  $2.2 \times 10^{-3}$  atm까지 낮추어도  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ 가 형성되지 않았고, 더 높은 온도에서도 대기압하에서는 형성되지 않았다. 그러나  $2.2 \times 10^{-3}$  atm 이하에서  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ 가 용융된 후 단련 계에서 응고시키면  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ 가 형성되었다. 이로부터 산소분압을 낮추면, 액상반응에 의해  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ 의 형성이 가능함을 알 수 있고, 형성온도도 더욱 낮출 수 있음을 알 수 있었다.

**Abstract** We investigated the effect of the oxygen partial pressure on the phase stability of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  and  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  at 820°C. As the oxygen pressure decreased,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  melted at  $2.2 \times 10^{-3}$  atm  $\text{O}_2$ . In the case of the  $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ , it started to decompose into three phases of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$ ,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  and  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  at  $8.0 \times 10^{-3}$  atm  $\text{O}_2$  and was completely decomposed at  $4.3 \times 10^{-3}$  atm  $\text{O}_2$ .  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  phase was not formed by the solid state reaction from the mixture of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ ,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  and  $\text{CuO}$  down to  $2.2 \times 10^{-3}$  atm  $\text{O}_2$  but formed by the solidification of the melt of the three-phase mixture below  $2.2 \times 10^{-3}$  atm  $\text{O}_2$ , indicating that  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  can be formed from the mixture of the intermediate compounds in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system and the formation temperature of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  can be lowered by reducing oxygen partial pressure.

## I. 서 론

Bi계 고온초전도체는  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$  (Bi-2201),  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  (Bi-2212),  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  (Bi-2223)의 세가지 초전도 상을 가지고 있다<sup>1~2)</sup>. 이들은 각각 20K, 80K, 110K의 임계온도를 나타내는데, 가장 높은 임계온도를 나타내는 Bi-2223상을 제조하기 위해 양이온 비율을  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 으로 조절하여 소결하면, 대부분이 Bi-2212, Bi-2223와  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , 미반응  $\text{CuO}$ 가 소량 존재한다<sup>3)</sup>. 이 때

문에, Bi-2223를 제조하기 위해 Pb를 첨가하거나, Ca와 Cu를 양이온 몰비보다 많이 첨가하여 소결하는 방법<sup>4)</sup>을 주로 사용한다. 또한 원료분말을 사용하지 않고, 중간화합물을 사용하여 제조하는 방법도 소개되고 있으나 이 경우에는 소결과정중에 수많은 분쇄와 팔렛화가 필요하다<sup>5)</sup>. 그리고, 소결 중 분위기 산소압력을 조절하여 Bi-2223상을 제조하려는 연구<sup>6~7)</sup>가 발표되었으나 서로 일치하지 않는다. 분위기 산소분압을 조절하는 방법에는 여러가지가 있는데, 그 중 산소전하적정법(oxygen

coulometric titration method)이 분위기중 산소량을 쉽고 정확하게 조절하여 분위기 산소분압을 체계적으로 바꿀 수 있다<sup>8)</sup>. 산소전하적정법을 사용하여 지금까지 여러 초전도체들이 연구되어 왔다. Yttrium계는 매우 자세히 연구되어 있지만<sup>6)</sup>, thallium계에 대한 실험결과는 그리 많지 않다<sup>9)</sup>. 그리고, bismuth계는 최근에 Rubin<sup>5, 10)</sup>등이 발표한 것이 있으나 이에 대한 검토가 필요하다. 본 논문에서는, 산소전하적정법을 사용하여, Bi-2212와 Bi-2223에 대해서 분위기 산소분압을 바꾸면서, 산소분압변화에 따른 각 상의 안정성을 연구하였다.

## 2. 실험 방법

### 1) 시편제조

실험에 사용된 Bi-2212와 Bi-2223는 순도 99.9%의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CuO, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>분말들로 적정량을 혼합한 다음, 하소와 소결을 하여 제조하였다. Bi-2223는 Pb를 첨가하여 제조하였는데 Chen등의 결과<sup>11)</sup>를 참조하여 양이온 몰비를 결정하였고, 두번의 소결과정을 거쳐 제조하였다. 각 단계 사이에서 시편을 분쇄하고 혼합하여 시편의 균일도가 높도록 만들었다. 자세한 공정변수는 Table 1에 나타내었다.

### 2) 산소전하적정법

산소전하적정법은 산소센서 및 펌프를 사용하여, 시편주위의 산소분압을 변화시키는 방법으로 지르코니아를 고체 전해질로 사용한다. Fig. 1은 실험장비 개략도이다. 본 실험에서 사용한 지르코니아는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 8% 첨가되어 안정화된 것이다.

시편과 분위기가 평형을 이루고 있는 상태에서 potentiostat으로 지르코니아에 전류를 흘려주면, 반응로 내부에서 산소가 지르코니아를 통해 밖으로 빠져나오면서, 산소이온에 의한 전류가 지르코니아를 통해 흐르고, 외부 회로를 통해서 전자에 의한 전류가 흐른다.

이 때 이동된 전하의 양, 즉 빼낸 산소량은

$$Q = \int I dt \quad (1)$$

를 사용하여 계산한다. 따라서, 전류가 지르코니아에 인가되면, 지르코니아는 산소펌프로 동작함을 알 수 있다. 적당량을 빼낸 다음, 전류를 끊어 개방전압 상태가 되면, 시편과 분위기간의 산소활동도 차이로 인해 산소활동도가 같아질 때까지 시편에서 산소가 빠져나오거나 시편으로 산소가 들어가면서 다시 평형이 이루어진다. 이 과정은 스트립차트 기록계(strip chart recorder)를 사용하여 개방전압의 변화를 관찰하여 알 수 있다. 평형이 이루어지면, 위의 과정을 반복하여 빼낸 산소량에 대한 평형전압의 변화를 구한다. 평형전압은 시편과 분위기가 평형을 이룰 때의 전압이므로, 평형이 이루어진 때의 개방전압으로부터 시편주위의 산소분압을 Nernst equation으로 구할 수 있다.

$$E = -\frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}^{sample}}{P_{O_2}^{ref}} \quad (2)$$

R : gas constant, T : absolute temperature,  
F : Faraday constant,

$P_{O_2}^{sample}$  : oxygen partial pressure around the sample,

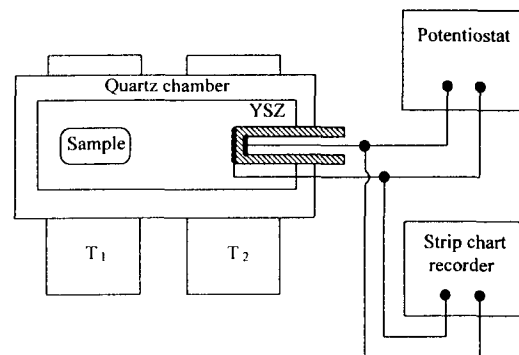


Fig. 1. Schematic of the titration apparatus.

Table 1. Parameters for Sample Preparation

	양이온 몰비					하소	소결
	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu		
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8+x</sub>	2	0	2	1	2	800°C, 10h	840°C 36h
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10+x</sub>	1.7	0.4	2	2	3	800°C, 12h	860°C 60h+870°C 72h

$P_{\text{O}_2}^{\text{ref}}$  : reference oxygen partial pressure

산소를 계속 빼내어도 평형산소분압이 변하지 않는 곳이 생기는데, 이곳은 불변반응(invariant reaction)이 일어나는 곳이며 산소분압이 일정하게 유지되므로 plateau라 부른다. 이 plateau 전, 후 에서 시편을 분석하면, plateau 과정에서 일어나는 반응을 알 수 있다.

### 3. 실험 결과

#### 1) Bi-2212에 대한 산소전하적정

제조한 시편을  $820^\circ\text{C}$ 에서 산소전하적정법으로 적정하였다. Fig. 2에 적정한 산소량에 대한 평형산소분압을 나타내었다. 이 적정곡선으로부터, 산소가 지르코니아를 통해 빠져나오면서, 평형산소분압이 낮아지다가 산소분압  $2.2 \times 10^{-3}\text{atm}$ 에서 한개의 plateau I이 형성되는 것을 볼 수 있는데, 이 압력에서 Bi-2212가 용융되기 시작하였다. 산소분압  $0.21\text{atm}$ 에서 Bi-2212의 용융온도는 약  $870^\circ\text{C}$  부근으로 알려져 있으며<sup>6)</sup> 산소분압이 감소함에 따라 용융점도 내려감을 알 수 있다. Plateau I보다 낮은 산소분압에서는 Bi-2212가 모두 용융된 상태가 되므로 다음과 같은 반응을 알 수 있다.

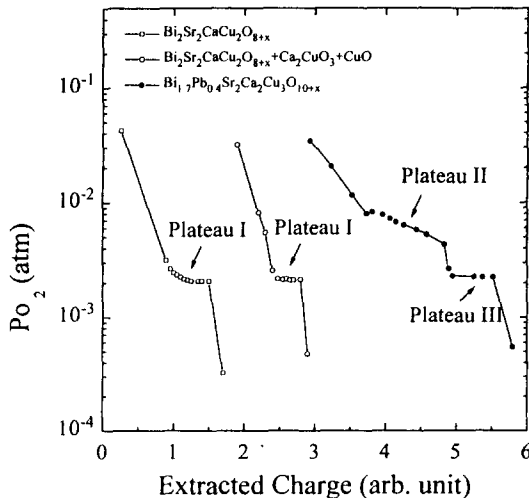
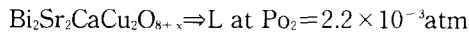


Fig. 2. Oxygen partial pressure versus the amount of the oxygen (charge) removed from samples  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ , and  $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ .

Fig. 3은 적정과정에 대한 X-선 회절 분석 결과이다. Fig. 3(a)는 적정하기 전, 즉, 소결한 시편의 X-선 회절형태이고, Fig. 3(b)는 plateau I이 형성되기 직전에 있는 시편의 X-선 회절형태이다. 소결된 시편은 순수한 Bi-2212만으로 이루어져 있고, 산소분압이  $3.1 \times 10^{-3}\text{atm}$ 로 낮아지면서  $11.5^\circ$ 에서 넓은 회절선이 형성된 것을 제외하면, 두 그림은 동일하다. 따라서, plateau가 나타나기 전까지는 시편내에서 어떠한 상 변화도 일어나지 않음을 알 수 있다.  $11.5^\circ$ 의 회절선은 Bi-2212의 (004)면으로 대기압에서 소결한 시편의 경우에는 잘 나타나지 않기 때문에, Bi-2212의 (004)면은 산소분압이 낮을 때 잘 형성되는 것으로 생각된다. Plateau I이 끝난 후,  $2.2 \times 10^{-3}\text{atm}$  산소분압의 닫힌 계에서 용융된 시편을 냉각, 고상화하여 얻은 시편에 대한 X-선회절결과를 Fig. 3(c)에 나타내었다. 이 시편의 시작조성은 Bi-2212이었지만 고상화이후에는 Bi-

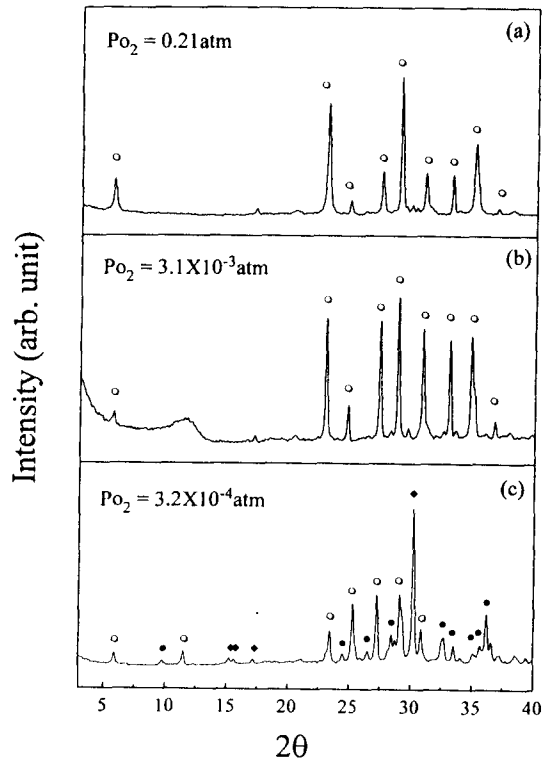


Fig. 3. XRD patterns of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ , ● : Bi-2223, ○ : Bi-2212, ◆ : unknown, (a) as-sintered, (b) just above the plateau I and (c) just below plateau I.

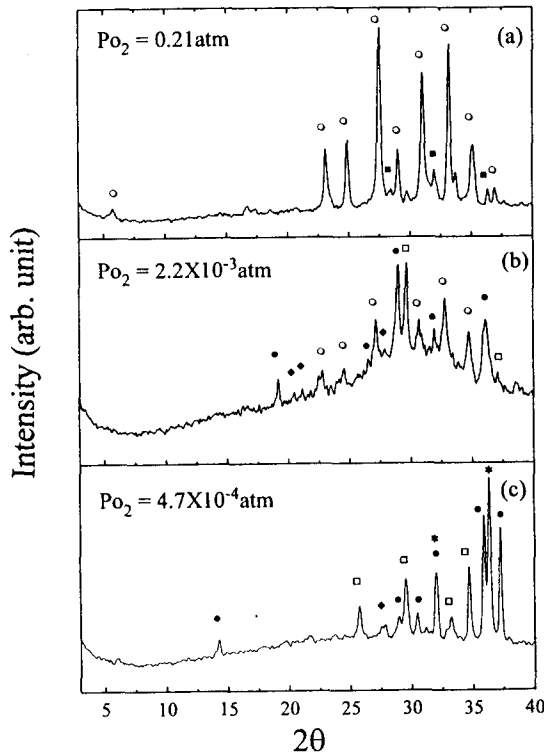


Fig. 4. XRD patterns of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}\text{Ca}_2\text{CuO}_3 + \text{CuO}$ , ● : Bi-2223, ○ : Bi-2212, □ : Bi-2201, ■ :  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , \* :  $\text{Cu}_2\text{O}$ , ◆ : unknown, (a) as-sintered, (b) on the plateau I and (c) below the plateau I.

2212이외에 Bi-2223가 형성되었다. 이 결과로부터 액상형성이 Bi-2223의 형성에 도움을 주고 있음을 알 수 있다. 이 때 액상이 형성되면서 pellet형태가 완전히 없어지기 때문에 정확한 전체조성은 다를 수 있다.

조성을  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 으로 혼합하고 공기분위기에서 소결하여 Bi-2212,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , CuO의 세 상으로 이루어진 시편을 얻었다. 이 시편을 적정하면서 산소분압 감소에 따른 세 상들 간의 반응을 조사하였다. 산소분압  $2.2 \times 10^{-3}\text{atm}$ 까지는 혼합물들 사이에서 어떠한 반응도 보이지 않았고 Bi-2212가  $2.2 \times 10^{-3}\text{atm}$ 에서 용융되었다(Fig. 2 참조). Bi-2212의 용융으로 생성된 액상과  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , CuO간의 반응을 알아보기 위해서 X-선 회절분석을 수행하였다. Fig. 4(a)는 대기압에서의  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 조성을 가진 시편의 X-선 회절 pattern으

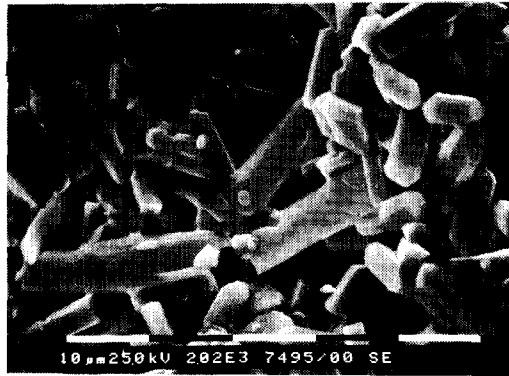


Fig. 5. SEM micrograph of a new phase with  $(\text{Sr}_{1-x}, \text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_x$  composition, where  $x \approx 0.9$ .

로 Bi-2223는 존재하지 않고 Bi-2212,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , CuO가 존재함을 보여준다.  $820^\circ\text{C}$ 뿐만 아니라  $870^\circ\text{C}$ 까지 소결하여도 Bi-2223는 생기지 않았다. 그러므로, Bi-2212,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , CuO를 중간화합물로 사용하여 대기압에서 Bi-2223를 제조하는 것은 어렵다고 생각된다. Fig. 4(b)는 plateau I의 중간의 시편에 대한 결과이고, Fig. 4(c)는 plateau I아래의 시편에 대한 결과이다. Plateau I이 진행되면서 Bi-2212가 용융되고 이 액상의 도움으로 Bi-2223가 형성되었고, 이외에 Bi-2201이 형성됨을 볼 수 있다. Plateau I 아래에서 용융된 시편을 냉각하고 고상화하여 얻은 시편에서는 Bi-2223와 Bi-2201이 형성되었지만 Bi-2212는 나타나지 않았다. 위의 두 실험에서 특기할 사항은 Bi-2212상이 녹았다가 산소분압  $2.2 \times 10^{-3}\text{atm}$ 의 달한 계에서 고상화시키면, Bi-2223가 형성된다는 점이다. 그러므로, 성공적인 Bi-2223의 형성을 위해서는 낮은 산소분압에서 Bi-2212의 용융을 이용하여 Bi-2223를 제조하는 것이 매우 효과적이라 생각되며, 이에 대한 연구가 향후 좋은 연구 방향이 되리라 생각된다.

Plateau I이 진행되는 도중의 시편을 전자주사현미경으로 관찰한 결과, 적정 전에는 존재하지 않던 새로운 상이 발견되었다. 이를 Fig. 5에 나타내었으며 이 상에 대한 EDS 분석결과를 Table. 2에 나타내었다.

EDS 분석결과에서 얻은 성분비로부터, 이 상은  $(\text{Sr}_{1-x}, \text{Ca}_x)_3\text{Cu}_2\text{O}_x$ 로서  $x=0.9$ 이거나,  $\text{Ca}_3$

Table. 2 Atomic ratio of the phases in Fig. 5

Element	Atomic %	Ratio
Sr	5.310	6.035
Ca	47.393	53.862
Cu	35.287	40.103

$\text{Cu}_2\text{O}$ 에 Sr이 Ca를 일부분 치환한 형태로 생각된다. 이 상은 Bi-2212의 액상과  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ 가 서로 반응하여 생성되었을 것으로 생각되며, 지금까지 보고되고 있는 Ca-Cu-O계나 SrO-CaO-CuO계에서 나타나는 화합물들<sup>(12~13)</sup>은 다음과 같다.

a. CaO-CuO

$\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ : orthorhombic,  $a=12.234 \text{ \AA}$ ,  $b=3.7769 \text{ \AA}$ ,  $c=3.2573 \text{ \AA}$

$\text{CaCuO}_2$ : orthorhombic,  $a=10.588 \text{ \AA}$ ,  $b=2.8122 \text{ \AA}$ ,  $c=6.3245 \text{ \AA}$

$\text{CaCu}_2\text{O}_2$ : orthorhombic,  $a=9.942 \text{ \AA}$ ,  $b=4.0786 \text{ \AA}$ ,  $c=3.4590 \text{ \AA}$

b. SrO-CaO-CuO

$(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{CuO}_3$ :  $0 \leq x \leq 1$

$(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{CuO}_2$ :  $0 \leq x \leq 0.75$

$(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ :  $0 \leq x \leq 0.5$

$(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_4\text{Cu}_2\text{O}_{11}$ :  $0 \leq x \leq 0.5$

이와같이  $\text{Ca}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ 상이나  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ 에 대한 보고가 없어 X-선 회절분석에서 나타나는 알 수 없는 회절선들이 이 상에 대한 것인지는 확인할 수 없었다. 지금까지의 Bi-2212상 안정성 분석결과를 토대로 산소분압을 바꾸어 액상형성에 의한 Bi-2223 제조에 관한 연구가 추후 필요할 것이나, 본 연구에서는 우선 Bi-2223 제조 및 상 안정성연구는 기존에 알려진 바와 같이 Pb를 소량 첨가하여 Bi-2223를 제조하고<sup>(11)</sup> 분석하였다.

2) Bi-2223에 대한 산소전하적정

산소적정을 위해 제조한 Bi-2223의 조성은  $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ 이며, Bi-2212와 같은  $820^\circ\text{C}$ 에서 적정하였다. Bi-2212와는 달리 두 개의 plateau가 형성되었으며 Fig. 2에 plateau II와 plateau III으로 나타내었다. Plateau II는 약간의 기울기를 가지고 있고, plateau II가 시작되는 산소분압은  $8.0 \times 10^{-3}\text{atm}$ 이고 끝나는 산소분압은  $4.3 \times 10^{-3}\text{atm}$ 이다.

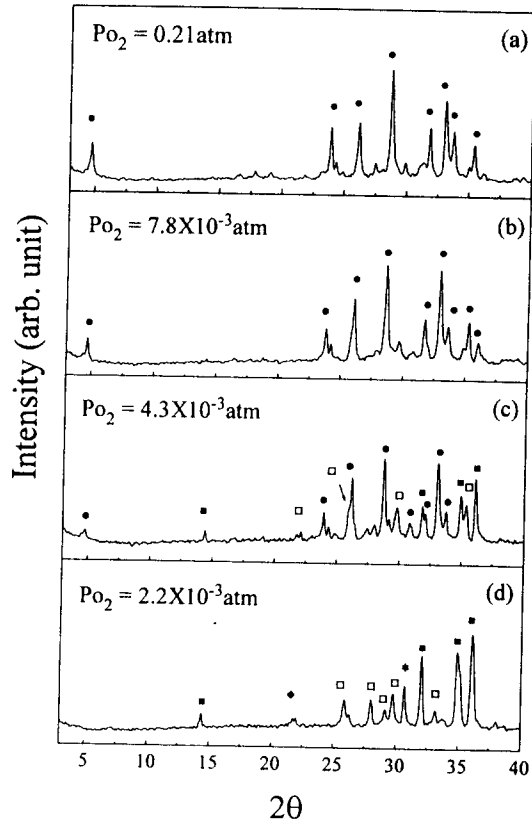


Fig. 6. XRD patterns of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ , ● : Bi-2223, □ : Bi-2201, ■ :  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , \* :  $\text{Cu}_4\text{O}_3$ , (a) as-(b) sintered, (b) just above the plateau III, (c) on the plateau III and (d) below the plateau III.

Plateau III의 산소분압은  $2.3 \times 10^{-3}\text{atm}$ 이다. 적정과정에서 일어나는 반응을 알아보기 위한 X-선 회절 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)는 적정하기 전 시편에 대한 것이고, Fig. 6(b)는 plateau III이 시작되기 전 시편의 회절 형태이다. Bi-2212와 마찬가지로 Bi-2223에 대한 회절선의 상대적 크기만 약간 변하였을 뿐 plateau 전에는 어떠한 반응도 일어나지 않았다. Fig. 6(c)는 plateau II가 진행되는 중간의 시편으로 Bi-2223의 회절선 이외에 Bi-2201과  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ 의 회절선이 보이고 있다. plateau II가 끝난 후 시편에 대한 X-선 회절결과를 Fig. 6(d)에 나타내었다. 이 회절결과로부터 시편은 Bi-2201과  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ ,  $\text{Cu}_4\text{O}_3$ 의 세 가지 상으로 구성되었음을 알 수 있으므로, 첫번째 plateau과정에서 일어나는 반응은

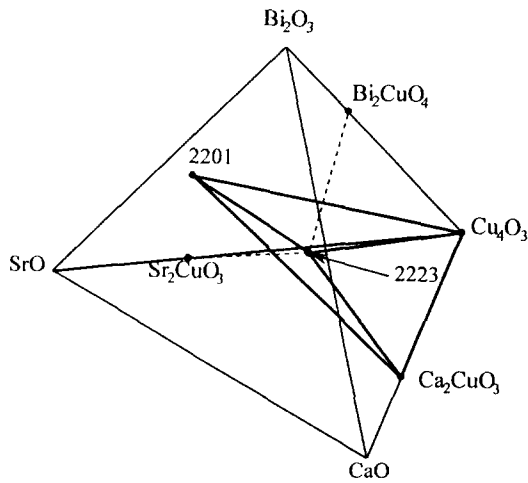
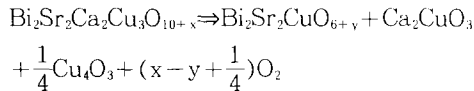
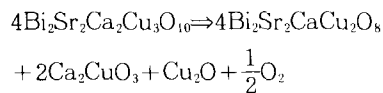


Fig. 7. Quaternary phase diagram showing four-phase equilibria by the decomposition of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$ , under partial oxygen pressure between  $8.0 \times 10^{-3}$  atm and  $4.3 \times 10^{-3}$  atm.



으로 나타낼 수 있다. Fig. 7은 산소분압  $8.0 \times 10^{-3}$  atm부터  $4.3 \times 10^{-3}$  atm 사이에서 이 분해 과정에 참여하는 네가지 상들의 관계를 상평형도로 나타낸 것이다. Plateau II가 초기상태에서는 산소분압이 평평하다가 곧바로 기울기를 보여주고 있는데, 초기에 제3의 상-예들 들어 Pb가 포함된 휘발성의 상-을 포함한 불변반응이었을 가능성이 많으며, 이 후 기울기를 가지는 것은 휘발성 상이 없어지고  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$ 에서 화학양론 계수 x가 반응이 진행되면서 변하기 때문으로 생각되어진다.

Rubin 등의 Bi-2212에 대한 결과는 본 실험 온도에서 같은 결과를 보였지만, Bi-2223의 경우에는 다음과 같은 분해반응이 일어난다고 보고하여<sup>5, 10)</sup> 본 실험과 다르게 나타났다.



이는 본 실험의 초기조성이 달라 분해반응이 달라졌을 가능성이 있으며, 추후 적정온도를 낮추어 가면서 실험을 하여 Rubin의 결과와 본 실험의 결과의 차이를 조사해 볼 필요가 있다. Plateau II가 끝난 후 적정을

계속함에 따라 plateau III이 나타났으며, 이때의 산소분압은  $2.3 \times 10^{-3}$  atm이고, 이 과정이 끝난 후의 시편은 완전히 용융된 상태로 존재하였다. Plateau III이 일어나기 전에 존재하는 상은 Bi-2201,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ ,  $\text{Cu}_4\text{O}_3$ 인데, 앞의 실험결과로부터  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ 가  $\text{Po}_2 = 2.2 \times 10^{-3}$  atm까지 분해되지 않고 상을 유지하고 있음을 알 수 있다. 또한  $\text{Cu}_4\text{O}_3$ 는 시편안에 소량으로 존재하므로,  $\text{Cu}_4\text{O}_3$ 가 용융될 경우에는 plateau III이 끝난 후 시편전체가 용융된 상태로 나타나지 않는다. 따라서 plateau III은 Bi-2201이 용융되면서 나타나는 것으로 추측된다. 만약 Bi-2223가 Bi-2212보다 더 낮은 산소분압에서 분해된다면, Bi-2212 분해압력과 Bi-2223 분해압력사이에서 Bi-2212의 형성을 피하면서 Bi-2223상을 제조할 수 있다. 그러나 본 실험결과에서 나타난 것처럼 Bi-2223가 Bi-2212보다 약간 더 높은 산소분압에서 분해되기 때문에 산소분압 조절에 의하여 Bi-2212상의 형성을 피하면서 Bi-2223상이 생성되는 것은 불가능함을 보여준다.

#### 4. 결 론

산소전하적정법을 사용하여  $820^\circ\text{C}$ 에서 산소분압에 따른 Bi-2212와 Bi-2223의 상안정성을 연구하였다. Bi-2212는 산소분압  $2.2 \times 10^{-3}$  atm에서 용융되었고, Bi-2223는 산소분압이  $8.0 \times 10^{-3}$  atm에 도달하면, Bi-2201,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ ,  $\text{Cu}_4\text{O}_3$ 의 세가지 상으로 분해되기 시작하여, 산소분압  $4.3 \times 10^{-3}$  atm에서 이 분해반응이 끝났다. 시편의 전체조성이  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 인 Bi-2212,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ ,  $\text{CuO}$ 의 혼합물은 Bi-2212 안정성 한계인  $2.2 \times 10^{-3}$  atm까지는 어떠한 고상반응도 일어나지 않았으며 산소분압  $2.2 \times 10^{-3}$  atm 아래에서 Bi-2212가 용융된 후 이 용융체를 냉각한 경우에는 Bi-2223와 Bi-2201이 형성되었고 Bi-2212는 형성되지 않았다. 따라서 낮은 산소분압에서 Bi-2212의 용융과 액상반응에 의해 Bi-2223의 형성이 가능하고, 형성온도를 더욱 낮출 수 있음을 알 수 있다. Bi-2212,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ ,  $\text{CuO}$ 의 혼합물을 적정하였을 때, plateau가 진행되면서  $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$  또는  $(\text{Sr}_{0.1}\text{Ca}_{0.9})_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ 의 새로운 화합물이 반응도중 생성되었으며, 이 상은 산소분압이 낮은 경우에만 존재하는 것으로 사료된다.

## 후 기

본 연구는 한국과학재단의 지원으로 이루어진 연구결과의 일부이며 이에 감사드립니다.

## 5. 참 고 문 헌

1. C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost and B. Raveau, *Z. Phys. B*, 68, 421 (1987).
2. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutumi and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, L209 (1988).
3. S. Ikeda, H. Ichinose, T. Kimura, T. Matsumoto, H. Maeda, Y. Ishida and K. Ogawa, *Jpn. J. appl. Phys.*, 27, L999 (1988).
4. A. Sumiyama, T. Yoshitomi, H. Endo, J. Tsuchiya, N. Kijima, M. Mizuno and Y. Oguri, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, L542 (1988).
5. L. M. Rubin, T. P. Orlando, J. B. Vander Sande, G. Gorman, R. Savoy, R. Swope and R. Beyers, *Appl. Phys. Lett.*, 61, 1977 (1992).
6. U. Endo, S. Koyama and T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, L1476 (1988).
7. H. Endo, J. Tsuchiya, N. Kijima, A. Sumiyama, M. Mizuno and Y. Oguri, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, L1906 (1988).
8. B. T. Ahn, V. Y. Lee, R. Beyers, T. M. Gur and R. A. Huggins, *Physica C*, 167, 529 (1990).
9. B. T. Ahn, W. Lee and R. Beyers, *Appl. Phys. Lett.*, 60, 2150 (1992).
10. L. M. Rubin, T. P. Orlando, J. B. Vander Sande, G. Gorman, R. Savoy, R. Swope and R. Beyers, *Physica C*, 217, 227 (1993).
11. Y. L. Chen and R. Stevens, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1150 (1992).
12. R. S. Roth, N. M. Hwang, C. J. Rawn, B. P. Burton and J.J. Ritter, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 2148 (1991).
13. R. S. Roth, C. J. Rawn, J. J. Ritter and B. P. Burton, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 1545 (1989).