[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 6, No. 7 (1996)

$Bi_2Sr_2CuO_6$와 $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$를 이용한 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ 고온초전도체의 합성촉진

이화성 · 박민수 · 안병태
한국과학기술원 재료공학과

Enhancement of $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ Formation using $Bi_2Sr_2CuO_6$ and $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$ Precursors

Hwa Sung Lee, Min Soo Park and Byung Tae Ahn
Department of Materials Sciences and Engineering, KAIST, Taejon, Korea

초 록 Bi-계 고온초전도체인 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$(Bi-2223) 단일상을 반응시간을 줄이면서 합성하기 위하여 Bi-Sr-Ca-Cu-O계 내에 존재하는 $Bi_2Sr_2CuO_6$(Bi-2201), $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$(Bi-2212), $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$의 중간화합물을 이용하였다. 사용한 중간화합물중에서 Bi-2201과 $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$의 혼합물, 특히 정확한 $Bi_{1.7}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+X}$의 조성대신 $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$가 많이 첨가된 조성의 혼합물에서 Bi-2223가 가장 쉽게 형성되었다. Bi-2223상은 860℃와 870℃에서 60시간 이내에 형성되었다. 소량의 Bi-2212상은 장시간의 반응후에도 여전히 존재하였다. 중간화합물을 이용한 합성방법이 통상의 소결방법에 비해 짧은 반응시간내에 소량의 불순물상들을 가진 Bi-2223상을 형성시킬 수 있었다.

Abstract To enhance the formation of $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_X$(Bi-2223) single phase in a shorter reaction time, the intermediate compounds such as $Bi_2Sr_2CuO_6$(Bi-2201), $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$(Bi-2212) and $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$ in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system were used as the precursors. The formation of Bi-2223 was enhanced in the mixture of Bi-2201 and $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$, especially from the mixture with $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$-rich composition compared to $Bi_{1.7}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10-X}$ composition. The formation of Bi-2223 essentially completed within 60h at 860℃ and 870℃. However, a small amount of the remnant Bi-2212 phase did not disappear even after a prolonged reaction at 870℃. The merit of the proposed synthetic method using the intermediate precusors can be summarized as a shorter reaction time for the formation of Bi-2223 phase, in addition to a smaller amount of second phases compared to the conventional solid-state reaction method.

1. 서 론

Bi-계 고온초전도체는 $Bi_2Sr_2CuO_{6+X}$(Bi-2201), $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+X}$(Bi-2212), $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+X}$(Bi-2223)의 세가지 초전도상을 가지고 있으며[1,2], 각각 20K, 80K, 110K의 임계온도를 나타낸다. 이 중 임계온도가 가장 높은 Bi-2223의 합성은 통상의 고상소결방법으로는 100시간 이상 소결하여도 잘 형성이 되지 않고 대부분 저온상인 Bi-2212상과 소량의 불순물상이 형성된다[3]. 또한 Bi-2223상의 형성은 대단히 느린반응으로 알려져 있어[4] Pb를 소량 첨가하거나 소결중간에 수 많은 중간분쇄과정과 재성형을 해 주어야 한다.

Bi-2223를 합성하기 위해 그간 많은 연구가 수행되어 왔고 여러가지 방법들이 보고되고 있으나, 주로 제조공정에 관한 것들이고 출발물질로서 Bi-Sr-Ca-Cu-O계에 존재하는 중간화합물을 이용한 방법은 그리 많이 보고되고 있지 않다. 출발물질로서 중간화합물을 이용한 방법은 Bi-2223합성시 반응단계에서 나타나는 중간화합물을 미리 제조하여 반응시킴으로써 반응속도를 빠르게 할 수 있으며 Bi-계 초전도체들의 반응기구에 대해서도 알아낼 수 있

Table 1. Sample preparation by the raw powder of Bi_2O_3, $CaCO_3$, $SrCO_3$, CuO, Pb_3O_4.

sample	cation ratio					calcination temperature and time	sintering temperature and time
	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu		
Bi-2201	2.2	0.	1.8	0	1	700℃ 20h	770℃ 40h
Bi-2212	2	0	2	1	2	800℃ 10h	850℃ 50h
Bi(Pb)-2223	1.7	0.4	2	2	3	820℃ 12h	860℃ 60h + 870℃ 70h
$(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$	0	0	0.09	0.91	1	850℃ 14h	1000℃ 65h
Ca_2PbO_4	0	1	0	2	0	700℃ 6h	780℃ 6h

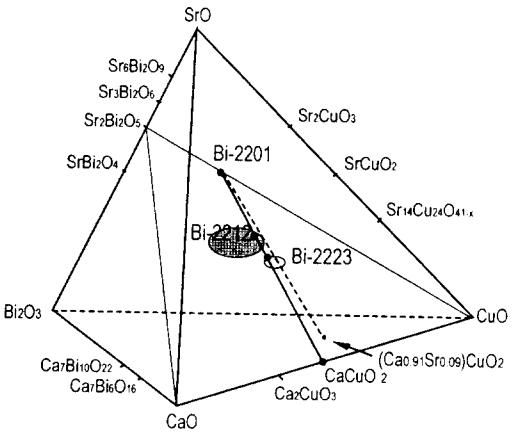

Fig. 1. Quaternary phase diagram for the system Bi_2O_3-CaO-CuO-SrO.

다는 장점이 있다. 이러한 중간화합물을 이용하여 Bi-2223를 합성하는 방법은 diffusion couples를 이용하는 방법[5, 6], 저온상인 Bi-2201 및 Bi-2212를 이용하는 방법[7~9], 새로운 화합물을 이용하는 방법[10, 11] 등이 있다. 중간화합물들을 이용하는 데 있어 가장 간단한 조합은 Fig. 1의 Bi_2O_3-CaO-CuO-SrO의 사성분계 상평형도에 나타나 있듯이 Bi-2223를 지나는 일련의 조성선상에 존재하는 Bi-2201과 $CaCuO_2$, Bi-2212와 $CaCuO_2$의 2원계를 이용하는 것이다. 이러한 중간화합물 중에서 Bi-2201과 Bi-2212는 통상의 소결방법으로도 쉽게 제조되며, $CaCuO_2$는 CaO-CuO계 내에 존재하지 않기 때문에 소량의 Sr을 첨가하여 제조한 무한층인 $(Ca,Sr)CuO_2$를 이용한다. 위의 방법은 5성분계의 복잡한 계를 2성분계로 간단히 할 수 있으며, 고온상인 Bi-2223와 저온상들 간의 형성관계에 대해 알아낼 수 있다는 장점이 있다. 최근 저온상인 Bi-2212와 Bi-계 초전도체들의 perovskite block를 구성하는 $(Ca,Sr)CuO_2$화합물을 이용하는 방법이 수행되었다[9, 10]. 이런 계를 이용한 연구에서는 이 중 한 두가지 조합만을 이용하거나 Pb를 소량 첨가하여 Bi-2223가 형성될 수 있음을 보고하고 있으나, 아직까지 Bi-2223의 형성에 대하여 Bi-2201, $(Ca,Sr)CuO_2$간의 상관계 및 형성기구에 대하여는 뚜렷한 이론이 발표되고 있지 않다. 따라서 본 논문에서는 Bi-2201, Bi-2212, $(Ca,Sr)CuO_2$의 중간화합물을 이용하여 Bi-2223를 합성하여 각각의 상들간에 어떠한 관계가 있는지에 대해서 연구하였고 중간화합물을 이용하여 Bi-2223상을 합성하는데 있어 새로운 방법을 제시하였다.

2. 실 험 방 법

원료분말을 이용한 중간화합물의 제조

Bi-계 초전도체들인 Bi-2201, Bi-2212, Bi-2223 및 Bi-Sr-Ca-Cu-O계 내에 존재하는 중간화합물들을 제조하기 위하여 원료분말을 이용하여 고상소결을 통해 각각의 시편을 제조하였다. 원료분말로는 순도 99.9%의 Bi_2O_3, $SrCO_3$, $CaCO_3$, CuO, Pb_3O_4을 사용하여 각각 적정량을 혼합한 다음, 분말상태로 하소와 소결을 하여 제조하였다. Bi(Pb)-2223는 Chen[3] 등의 결과를 참조하여 Pb를 소량 첨가하여 제조하였다. 각 단계 사이에서 시편을 분쇄하고 혼합하여 시편의 균일도를 높도록 만들었다. 자세한 제조조건을 Table 1에 나타내었다. 이 중 $(Ca,Sr)CuO_2$의 조성으로는 $(Ca_{0.86}Sr_{0.14})CuO_2$[12]와 $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$[13] 등이 있는데 본 실험에서는 X-ray 회절 pattern이 보고된 $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$을 제조하여 중간화합물로 사용

Table 2. Sample preparation by the mixture Bi-2201, Bi-2212, $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$, and Ca_2PbO_4.

sample label	mixture mol ratio				overall composition
	Bi-2212	Bi-2201	$(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$	Ca_2PbO_4	
Bi-2212A	1		1	0.3	$Bi_2Pb_{0.3}Sr_{2.1}Ca_{2.5}Cu_3O_X$
Bi-2212B	1.2		1	0.3	$Bi_2Pb_{0.3}Sr_{2.1}Ca_{2.3}Cu_{2.8}O_X$
Bi-2212C	1.4		1	0.3	$Bi_2Pb_{0.3}Sr_{2.1}Ca_{2.1}Cu_{2.7}O_X$
Bi-2212D	1		1.2	0.3	$Bi_2Pb_{0.3}Sr_{2.1}Ca_{2.7}Cu_{3.2}O_X$
Bi-2212E	1		1.4	0.3	$Bi_2Pb_{0.3}Sr_{2.1}Ca_{2.9}Cu_{3.4}O_X$
Bi-2201A		1	2	0.3	$Bi_2Pb_{0.3}Sr_{2.1}Ca_{2.4}Cu_3O_X$
Bi-2201B		1.2	2	0.3	$Bi_{2.4}Pb_{0.3}Sr_6Ca_{2.4}Cu_{3.2}O_X$
Bi-2201C		1.4	2	0.3	$Bi_{2.8}Pb_{0.3}Sr_3Ca_{2.4}Cu_{3.4}O_X$
Bi-2201D		1	2.2	0.3	$Bi_2Pb_{0.3}Sr_{2.2}Ca_{2.6}Cu_{3.2}O_X$
Bi-2201E		1	2.4	0.3	$Bi_2Pb_{0.3}Sr_{2.2}Ca_{2.8}Cu_{3.4}O_X$

하였다. Pb는 Ca_2PbO_4의 형태로 하여 제조하였는데, 이는 Pb를 소량 첨가하고 Bi-2223를 제조할 때 소결온도 아래에서 나타나는 중간화합물로 보고되고[3] 있기 때문이다. 위와 같이 제조한 Bi-2201, Bi-2212, $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$, Ca_2PbO_4를 기존에 보고된 XRD pattern을 이용[12, 16, 17, 18]하여 상확인을 한 다음, Bi-2201, $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$, Ca_2PbO_4의 조합과 Bi-2212, $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$, Ca_2PbO_4의 조합 두가지를 가지고 아래와 같이 제조한 후 상확인을 위하여 XRD측정을 하였다.

중간화합물을 이용한 Bi-2223의 합성

Bi-2201, Bi-2212, $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$, Ca_2PbO_4를 Bi-2201 또는 Bi-2212가 조금 많이 첨가된 시편에서 반대로 $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$가 조금 많이 첨가된 시편까지 제조하였고, 각각의 시편의 label과 중간화합물의 몰비 및 전체 조성은 Table 2와 같다. 제조한 시편의 조성은 $Bi_{1.7}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_X$의 조성보다 Sr과 Ca가 과량 첨가되었으며 Ca, Cu 및 Sr이 위 정확한 조성보다 과량 첨가될수록 Bi-2223 형성이 잘 된다는 보고[14]가 있기 때문에 정확한 Bi-2223 조성보다는 이 조성을 선택하였다. 위와 같이 혼합한 시편을 10시간정도 혼합한 후 건조하고 1.5ton/㎠ 무게로 직경 8mm, 두께 1.0~1.2mm의 압분체로 성형하였다. 성형한 압분체를 관상로내에서 중간분쇄과정 없이 850℃, 860℃, 870℃에서 40, 60, 80, 100시간 열처리하였다. 위와 같이 제조한 후 상확인을 위하여 XRD측정을 하였다. XRD 회절 peak으로 Bi-2223시편 내에 고온상과 저온상의 부피비를 구하기 위하여 우선배향방향이 아니면서 서로 중첩되지 않는 Bi-2212와 Bi-2223의 (115)면의 회절강도값을 기준으로 하여 아래와 같이 계산하였다. Bi-2223(115)면과 Bi-2212(115)의 회절각 2θ는 각각 26.2, 27.5°이다.

$$Peak\ ratio = \frac{I_{2223(115)}}{I_{2212(115)} + I_{2223(115)}}$$

또한 미세구조 관찰을 위하여 SEM 측정을 하였으며 소결시편을 절단하여 압분체를 4단자법으로 T_c를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Bi-2212, $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$, Ca_2PbO_4 중간화합물을 이용한 Bi-2223상의 합성에 있어 열처리 시간을 줄이기 위해 Ca_2PbO_4의 중간화합물의 형태로 Pb를 소량 첨가하였고, 시편마다 Pb의 양은 일정하게 혼합하여 각각 850℃, 860℃, 870℃ 에서 40, 60, 80, 100시간 열처리하였다. Fig. 2에 860℃에서 100시간 열처리한 시편의 XRD pattern을 나타내었다. 그림에서 보듯이 $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$가 많이 첨가된 Bi-2212D, Bi-2212E의 시편의 경우 다른 시편보다 많은 수의 Bi-2223 회절선이 나타남을 알

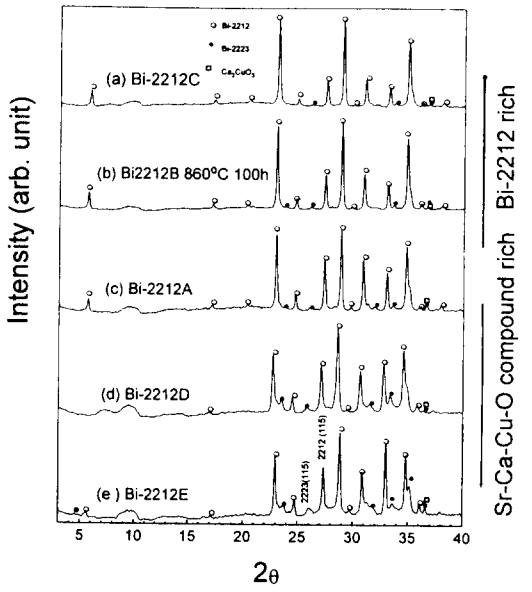

Fig 2. XRD patterns of the mixtures Bi-2212 + $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$ + Ca_2PbO_4 after 870℃ for 100h.

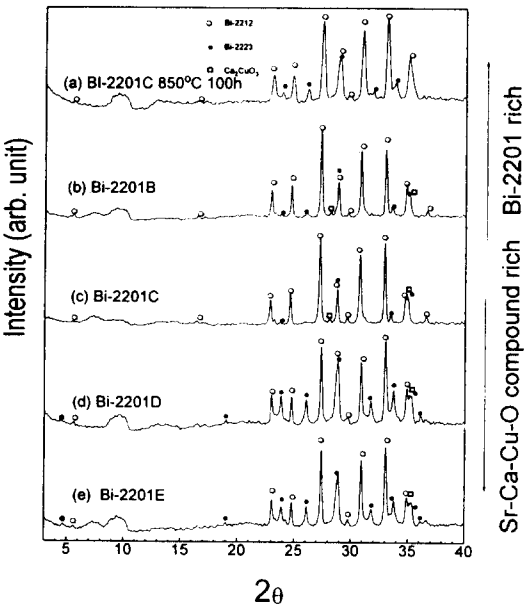

Fig 3. XRD patterns of the mixtures Bi-2201 + $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$ + Ca_2PbO_4 after 870℃ for 100h.

수 있다. 그러나 Bi-2223상은 100시간 이상 장시간 열처리하여도 잘 형성이 되지 않았으며 Bi-2212상이 계속 유지되는 것을 알 수 있다. 또한 Bi-2212나 Bi-2223 이외에 Ca_2CuO_3

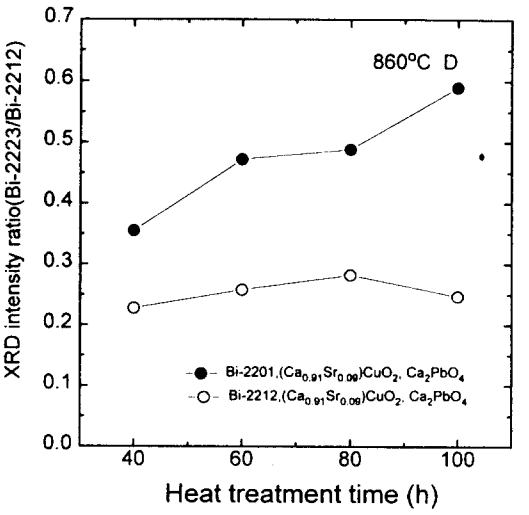

Fig 4. Peak intensity ratio of samples Bi-2212D and Bi-2201D for various reaction times at 860℃.

및 다른 불순물 상이 형성되었다.

Bi-2201, $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$, Ca_2PbO_4 중간화합물을 이용한 경우 Bi-2212를 이용한 경우와 마찬가지의 조건으로 열처리 하였으며 860℃에서 100시간 열처리한 시편의 XRD pettern을 Fig. 3에 나타내었다. Bi-2212를 이용한 경우와 마찬가지로 $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$가 많이 첨가된 Bi-2201D, Bi-2201E 시편의 경우에 Bi-2223 peak이 강하게 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 특히 Bi-2212E의 경우 거의 단일한 Bi-2223이 형성되었음을 알 수 있다. 이경우에 열처리 시간이 짧거나 Bi-2201이 많이 혼합된 시편의 경우 중간에 Bi-2212가 먼저 형성이 된 후, Bi-2223상이 형성되는 것을 관찰할 수 있다. Bi-2201,$(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$, Ca_2PbO_4를 혼합한 경우, Bi-2201보다는 정확한 조성에서 $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$가 많이 혼합될수록 Bi-2223의 상이 형성되기 쉽다는 것을 알 수 있다. 또한 Bi-2201을 중간화합물로 사용하여 Bi-2223를 합성하는 경우가 Bi-2212를 중간화합물로 사용하여 Bi-2223를 합성하는 경우보다 Bi-2223상이 많이 형성된다는 것을 알 수 있다. 온도가 850℃에서 870℃로 상승하면서 Bi-2223의 상이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 대략적인 부피의 비를 알아보기 위하여 860℃에서 100시간 열처리한 시편중 Bi-2212D와 Bi-2201D의 Bi-2212(115)와 Bi-

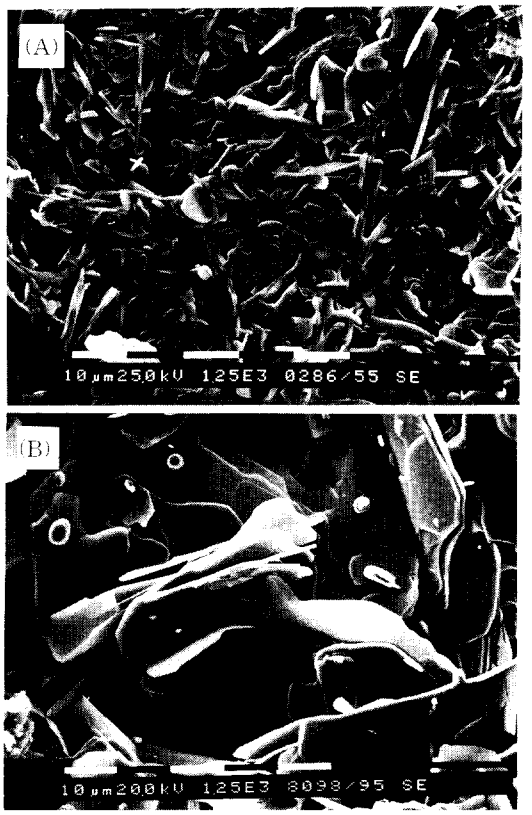

Fig 5. SEM micrographs of the fractured surface of sample Bi-2212D (A) and Bi-2201D (B) reacted at 860℃ for 100h.

2223(115) 회절강도값을 비교한 것을 Fig. 4에 나타내었다. 기존에 보고된 회절강도값을 참조하여 계산해보면 각각 50%의 부피비를 가지는 경우 회절강도비는 0.29정도가 된다. 그림에서 보듯이 Bi-2201을 이용한 경우가 회절강도비가 Bi-2212를 이용한 경우보다 같은 온도에서 높은 값을 보이고 있으며 열처리시간이 증가할수록 회절강도비값이 증가하므로 부피비도 열처리 시간이 증가함에 따라 증가한다는 것을 알 수 있다. Bi-2212를 이용하는 경우 열처리 시간에 따라 회절강도비는 크게 증가하지 않았다.

각각의 시편에 대하여 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM 분석을 하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 일반적으로는 Bi-2223는 Bi-2212와 같은 모양의 판상이지만 크기가 수십 ㎛ 정도로 10㎛ 정도의 Bi-2212보다는 훨씬 큰 판상의 모양을 가지고 있다. Fig. 5(a)는 Bi-2212를 이용하여 860℃에서 100시간 열처리한 경우의 미세구조를 나타내고 있다. 작은 판상모양의 결정립들이 임의의 방향으로 성장하고 있음을 볼 수 있다.

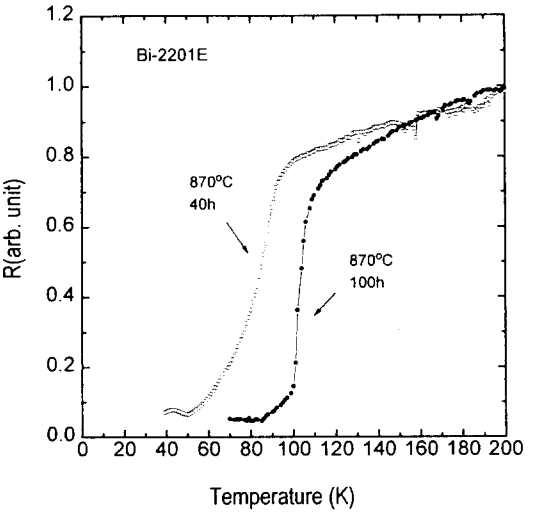

Fig 6. Reaction time dependence of the resistivity for Bi-2212E sample at 870℃.

그러나 결정립의 크기가 그다지 크지 않은 것으로 보아 대부분 Bi-2212가 여전히 반응하지 않은 상태로 있는 것으로 사료된다. Fig. 5(b)는 Bi-2201을 이용하여 860℃에서 100시간 열처리하여 Bi-2223를 합성한 경우의 미세구조이다. 같은 열처리온도와 시간에 대하여 Bi-2212를 이용한 경우에 비해 결정립이 수십 ㎛의 크기로 크게 성장해 있음을 알 수 있다. 따라서 Bi-2201을 이용한 경우가 동일한 조건의 열처리에서 Bi-2212보다 훨씬 더 용이하게 Bi-2223상을 형성하였음을 보여주고 있다.

XRD pattern으로 확인한 결과, Bi-2201과 $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$ 및 Ca_2PbO_4의 중간화합물들을 $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$를 약간 많이 혼합하여 제조하였을 때, Bi-2223가 용이하게 합성될 수 있다는 결론을 얻었다. 이렇게 합성된 시편의 초전도특성을 알아보기 위하여 $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$를 많이 첨가한 Bi-2212E시편의 870℃에서 40시간과 100시간 열처리한 시편의 T_c를 측정해 보았다. 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 870℃에서 40시간 열처리한 시편의 경우 90K 정도에서 저항값이 감소하나 저온상의 임계온도인 80K 정도에서 0로 접근하지 않고 저

항-온도곡선의 꼬리가 길게 되며 40K의 저온에서도 완전히 0으로 접근하지 않는다. 이는 아직 Bi-2223상이 형성되지 않고 Bi-2212상이 주된상임을 보여주고 있으며 이 외에 다른 불순물상들이 상당수 존재하기 때문에 저항값이 완전히 0로 접근하지 않고 긴 꼬리를 보여주는 것으로 사료된다. 870℃에서 100시간 열처리한 시편의 경우에는 110K에서 저항값이 감소하기 시작하여 90K 정도에서 낮은 저항값에 이르지만 40시간의 경우와 마찬가지로 긴 꼬리를 형성하였다. 이는 Bi-2223상이 형성되었으나 다른 불순물상들로 인해 40K의 저온에서도 완전히 0로는 접근하지 않는 것으로 사료된다. 여기에서 생기는 불순물상들은 Bi-2223를 형성할 때 새로이 나타나는 상들과 처음 제조한 중간화합물중 $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$ 제조시 나타나는 Ca_2CuO_3같은 소량의 불순물에 기인한다. 위의 결과로부터 40시간 정도의 열처리에서는 Bi-2223가 형성이 되지 않고 중간단계로서 Bi-2212가 형성되었고 100시간 이상이 되어야 Bi-2212에서 다시 Bi-2223가 형성됨을 알 수 있다.

Bi-2212를 이용한 경우보다 Bi-2201을 이용한 경우에, 또는 Bi-2212나 Bi-2201이 많이 혼합된 시편보다 $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$를 많이 혼합된 시편의 경우가 훨씬 더 Bi-2223가 형성되기 쉽다는 결과로부터 각각의 중간화합물간의 상평형적인 관계를 다음과 같이 추론할 수 있다. Fig. 1의 사성분계 상평형도에서 도시한 것처럼 Bi-2212는 넓은 조성범위에서 존재하며[15] 일련의 조성선위에서 약간 CaO과 SrO 쪽으로 치우쳐서 존재하고, Bi-2223는 좁은 범위에서 존재하는데 Bi-2201과 $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$의 일직선에서 Bi-2212의 존재범위를 약간 벗어나서 CuO방향으로 존재한다고 추론할 수 있다. 또한 Bi-2223의 존재범위는 Bi-2212나 Bi-2201 방향보다는 $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$방향으로 치우쳐서 존재한다고 할 수 있다. 따라서 Bi-2223의 존재범위는 상평형도에서 정확한 Bi-2223의 조성보다 그림에 도시한 것처럼 약간 치우쳐서 좁은 범위에서 존재한다고 사료된다.

이상의 결과에서 Bi-2201과 $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$를 이용하여 Bi-2223를 합성하고 또한 $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$를 많이 혼합하고 870℃에서

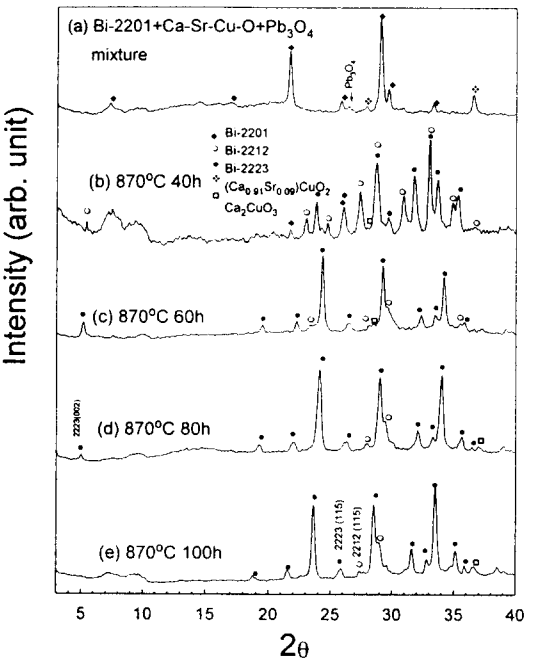

Fig 7. XRD patterns of the mixtures 1 Bi-2201 + 2.3 $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$ + 0.13 Pb3O4 for various reaction times at 870℃

열처리하였을 때 가장 많은 양의 Bi-2223를 형성시킬 수 있음을 확인하였다. 위의 결론을 바탕으로 Pb를 중간화합물이 아닌 Pb_3O_4의 원료분말 상태로 소량 첨가하여 Bi-2201과 $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$ 및 Pb_3O_4의 몰비가 1 : 2.3 : 0.13이 되도록 하여 원료분말을 이용하여Bi(Pb)-2223를 제조한 경우의 전체조성과 유사하게 혼합하였다. 이렇게 혼합한 시편을 앞의 실험과 같은 조건으로 870℃에서 40, 60, 80, 100시간 열처리 하였다. 각각의 시편에 대해 상분석을 수행한 XRD pattern을 Fig. 7에 나타내었다. 이 경우 40시간 열처리한 시편에서도 Bi-2223 peak가 나타났으며 60시간 이상의 열처리한 시편에서는 Bi-2212가 아주 소량이고 불순물상의 peak이 거의 나타나지 않는 단일한 Bi-2223상이 형성되었다. 본 실험에서 사용한 중간화합물을 이용한 Bi-2223의 합성방법과 기존의 고상소결을 이용하여 Bi-2223를 합성한 경우의 시간에 따른 회절강도치의 비교를 Fig. 8에 나타내었다. 중간화합물을 이용한 경우가 통상의 고상소결방법에 비해 Bi-2223상이 빠르게 형성되며 60시간 이상에서는

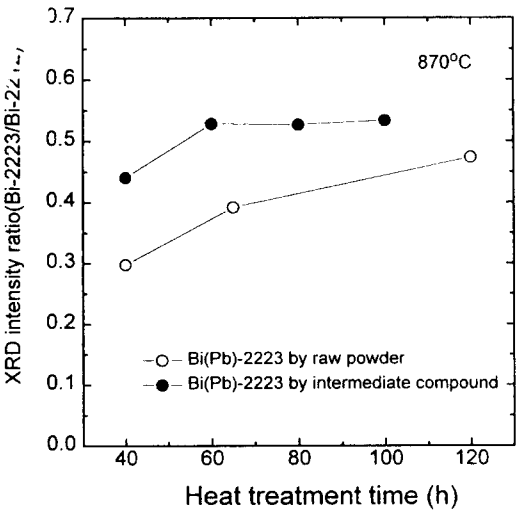

Fig 8. Peak intensity ratio of the sample $Bi_2Pb_{0.4}Sr_{2.2}Ca_{2.1}Cu_{2.3}O_x$ at 870℃ compared to the conventional powder reaction method.

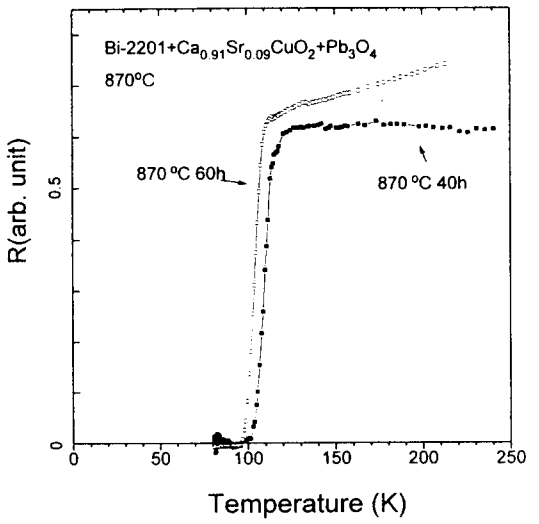

Fig 9. Reaction time dependence of the resistivity for the sample $Bi_2Pb_{0.4}Sr_{2.2}Ca_{2.1}Cu_{2.3}O_x$.

Bi-2223이 크게 증가하지 않는 것을 알 수 있다. 통상의 고상소결방법으로는 120시간 정도 장시간 열처리하여도 60시간 정도 열처리한 중간화합물을 이용한 시편의 경우보다 낮은 회절강도비값을 나타냈다. 따라서 중간화합물을 이용하여 Bi-2223를 합성하는 것이 반응단계에서 나타나는 중간화합물을 미리 제조하여 반응시킴으로써 반응시간을 단축할 수 있으며 불순물상을 많이 줄일 수 있음을 알아내었다. 그러나 중간화합물을 이용하는 경우 정확한 양이온 몰비를 조절할 수 없기 때문에 소량의 불순물상은 존재하게 된다. Fig. 9는 위와 같이 Bi-2201, $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$, Pb_3O_4를 이용하여 Bi-2223를 합성한 시편의 초전도 특성곡선이다. 870℃에서 40시간 열처리한 시편에서 120K에서 저항값이 감소하여 103K에서 완전히 0로 저항값이 감소함을 볼 수 있다. 60시간 열처리한 시편도 이와 유사한 특성을 나타내었다. 또한 이때 길게 늘어진 꼬리는 나타나지 않았다. 이는 불순물상이 아주 적게 존재함을 보여주는 것이다.

Bi-2223를 합성하는데 있어 Bi-2201과 $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$를 이용하는 방법이 가장 효과적인 이유는 우선 두가지의 중간화합물을 사용하므로써 반응에 참여하는 반응물의 수를 줄이면서 Bi-2223의 형성온도에서 불안정한 상을 형성할 수 있기 때문이다. $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$와 같은 무한층 cuprate인 $(Ca_{0.85}Sr_{0.15})CuO_2$의 경우 900~950℃에서는 안정한 상이지만 압력이 높거나 850℃ 부근에서는 불안정하여 다음과 같이 분해된다고 보고되고 있다[9].

$$7(Ca_{0.85}Sr_{0.15})CuO_2 \rightarrow 2.45Ca_2CuO_3 + 0.95CuO + 0.15(Sr_7Ca_7)Cu_{24}O_{38}$$

이와 마찬가지로 $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$도 Bi-2223의 형성온도인 850~870℃ 부근에서 분해되며 또한 Bi-2212의 경우보다 Bi-2201의 경우가 850℃ 이상에서 훨씬 더 불안정하여 액상을 형성하기가 용이하기 때문에 Bi-2223 상의 형성을 촉진하는 것이라 사료된다. 이상의 결론에서 Bi-2223를 중간화합물을 이용하여 합성하는 방법의 precursors로서는 Bi-2223의 형성온도인 850~870℃에서 가장 불안정한 상들을 이용하는 것이 효과적임을 알아내었다. 즉 열역학적으로 Bi-2223와 반응물간의 자유에너지의 차이가 클수록 Bi-2223 형성반응에 대한 구동력은 커진다.

따라서 Bi-Sr-Ca-Cu-O계내에 존재하는 중간화합물을 이용하여 Bi-2223를 합성하는 경우에 새로운 조합으로서 $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$를 이용하지 않고 고온에서 형성되는 $CaCu_2O_3$를 제조하여 Bi-2223를 합성시키는 방법도 제시해 볼 수 있다. 이 경우의 중간화합물로서는

Bi_2SrO_4, $CaCu_2O_3$, $SrCaCuO_3$을 이용하는 방법이 있다. 이들의 조합도 Bi-2223가 형성되는 온도에서 $CaCu_2O_3$가 고온상으로 매우 불안정하고 Bi_2SrO_4가 낮은 용융점을 가지기 때문에, 만일 $CaCu_2O_3$를 불순물상 없이 제조할 수 있다면 Bi-2223합성을 쉽게 할 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

무한층 cuprate구조를 가지는 $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$와 Bi-2212 및 Bi-2201의 세가지 중간화합물들은 Bi_2O_3-SrO-CaO-CuO의 4성분계에서 일련의 조성선 위에 존재하며, Bi-2223는 Bi-2212와 $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$ 및 Bi-2201과 $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$의 2성분계내에 존재하게 된다. 이때 Bi-2212보다 Bi-2201와 $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$를 이용하는 것이 Bi-2223상의 형성을 촉진시킬 수 있었다. 또한 Bi-2212나 Bi-2201보다 $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$가 약간 더 첨가된 조성에서 보다 많은 상의 Bi-2223상이 형성되었다. Bi-2201과 $(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO_2$를 이용하여 Bi-2223를 합성하는 경우에, Bi-2223상이 형성되기 전에 나타나는 상들을 미리 제조하여 반응시킴으로써 통상의 소결방법보다 형성속도를 빠르게 할 수 있으며 불순물 상을 적게 할 수 있었다. 또한 Bi-2223상의 형성온도인 850~870 ℃에서 불안정한 중간화합물일수록 반응성을 촉진시켜 Bi-2223상의 형성을 쉽게 할 수 있다는 것을 알아내었다.

후 기

본 연구는 한국과학재단(KOSEF 931-0800-021-2)의 지원으로 이루어진 연구결과이며 이에 감사드립니다.

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. Fukutomi and T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. 27, **L209** (1988).
3. Y. L. Chen and R. Stevans, J. Am. Ceram. Soc. 75[5], **1142** (1992).
4. L. Pierre, J. Schneck, D. Morin, J. C. Toledano, J. Primot, C. Daguet and H. Savary, J. Appl. Phys. 68(5), **2296** (1990).
5. K. Tachikawa, T. Inoue, K. Zama and Y. Hikichi, Supercond. Sci. Technol. 5, **386** (1992).
6. K. Tachikawa, T. Watanabe, T. Inoue and K. Shirasu, Jpn. J. Appl. Phys. 31, **47** (1992).
7. S. Hontsu, O. Nishibuchi, T. Horiuchi, K. Ogura, J. Ishii, T. Kawai and S. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys. 31, **47** (1994).
8. P. V. P. S. S. Sastry, A. R. West, J. Mater. Chem. 4(4), **647** (1994).
9. P. Strobel and V. Pankov, Supercond. Sci. Technol. 7, **913** (1994).
10. P. V. P. S. S. Sastry, A. R. West, Physica C 250, **87** (1995)
11. S. C. Kwon, H. G. Lee, B. T. Ahn and S. W. Nam, Supercond. Sci. Technol. 7, **552** (1995).
12. T. Siegrist, S. M. Zahurak, D. W. Murphy and R. S. Roth, Nature 334, **231** (1988).
13. H. Yamane, Y. Miyazaki and T. Hirai, J. Ceram. Soc. Jpn. 97, **143** (1988).
14. A. Sumiyama, T. Yoshitomi, H. Endo, J. Tsuchiya, N. Kijima, M. Mizuno and Y. Oguri, Jpn. J. Appl. Phys. 27, **L542** (1988).
15. Schulze. K, P. Majewski, B. Hettich and G. Petzow, Z.Metallkde Bd, 81, **836** (1990).
16. J. A. Saggio, K. Sujata, J. Hahn, S. J. Hwu, K. R. Poeppelmeier and T. O. Mason, (1989) J. Am. Ceram. Soc. 72, 849.
17. R. S. Roth, S. J. Rawn, B. P. Burton and F. Beech, (1990) J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 95, 291.
18. G. Galestani, C. Rizzoli, G. D. Andreetti, E. Buluggiu, D. C. Giori, A. Valenti, A. Vera and G. Amoretti, (1989) Physica C 158, 217.