

Bi-Sr-Ca-O계에서 초전도상의 형성에 관한 상평형

김 철 진

경상대학교 무기재료공학과

Phase Equilibria for the Formation of Superconducting Phases in the Bi-Sr-Ca-Cu-O System

Cheol-Jin Kim

Department of Inorganic Materials Engineering, Gyeongsang National University

초 록 Bi-Sr-Ca-Cu-O 초전도성계에서 Bi_2O_3 - $(\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x)$ 의 pseudo-binary계를 선택하여 $\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 에 Bi_2O_3 를 5% 단위로 40 cation mole% Bi까지 첨가하면서 850°C 초전도상 및 공존하는 상들의 평형 및 반응 경로들을 XRD, SEM, EDS, DTA를 이용하여 분석하였다. Bi의 함량이 35 mole% Bi보다 클 때에는 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 상과 공존하는 액상이 형성되며 2212상의 용융점은 (Sr+Ca)양이 감소할수록 감소하는 것이 관찰되었다. 850°C에서 $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-y}\text{CuO}_6$ 상은 액상으로 존재하며 액상의 냉각시 제일 먼저 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 상 주위에 석출된 것이 관찰되었다.

Abstract Phase equilibria and reaction paths of the superconducting phases and other compatible phases at 850°C in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system were studied. Bi_2O_3 was added to $\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ by 5% up to 40 mole% Bi in the pseudo-binary Bi_2O_3 - $(\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x)$ system and the heat treated samples were analysed using XRD, SEM, EDS, and DTA. When Bi contents were greater than 35 mole% Bi, liquid phase was formed which was compatible with $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ phase. The m.p. of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ phase decreased as the content of (Sr+Ca) decreased. $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-y}\text{CuO}_6$ phase first segregated out of liquid phase around $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ phase during cooling of liquid phase.

1. 서 론

Bi-Sr-Ca-Cu-O 고온초전도계에는 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (이하 “2201”로 약칭, $T_c=10-22\text{K}$), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (이하 “2212”로 약칭, $T_c=85\text{K}$), 그리고 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10}$ (이하 “2223”로 약칭, $T_c=110\text{K}$)의 3가지 상이 보고가¹⁻⁴⁾ 되어 있으며, 이들은 모두 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 의 일반식으로 표시가 된다. 이 3가지 상중, 임계온도가 액체 질소가 끓는점(77K) 이상인 2212상이나 2223상에 대하여 소결체, 단결정, 박막, 선재등의 형태로 임계전류밀도(J_c)가 실용화하기에 충분히 높은 순수한 상을 얻고자 많은 연구가 되어 왔으나, 현재까지 실용화에 만족할만한 결과가 나오지 않은 상태이다. 2212나 2223상은 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 에 비하여 수분에 대한 내성도 크고 선재로도 성형이 쉬우나

J_c 값이 재래의 금속계 초전도체나 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 보다 낮아서 실용화에 대한 장애가 되고 있다. 일반적으로 산화물 고온 초전도체의 낮은 J_c 값은 입자들 사이의 weak link^{5,6)}가 주된 원인으로 보고가 되어 있다. Weak link의 원인으로서는 각도가 큰 입계에 기인한 전도도 이방성, 입계에 존재하는 미반응 물질과 불순물, 열처리시 발생하는 기공이나 미세균열, 그리고 미세조직에서의 부분적인 화학적 혹은 결정학적 변화등이 거론될 수 있으나, 초전도상 형성에 관한 정확한 반응경로 지식의 부재로 인한 입계에서의 불순물 생성이 가장 주요한 원인으로 알려져 있다. 현재까지 2212 혹은 2223의 순수한 상을 제조하기 위하여 많은 연구가 되어 왔으나 초전도상 및 주위의 불순물들의 상평형에 관한 지식의 부족으로 인하여 순수한 초전도상의 제조가 어려울 뿐 아니

(XRD), 주사전자현미경(SEM), 열시차분석기(DTA), 에너지 분산 X-선 검출기(EDS)를 이용하여 분석하였다. $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ ($x=0, 2, 4, 6$) 상을 위와 유사한 방법으로 $900^{\circ}C$ 에서 총 120시간 열처리하여 얻은 뒤 X-선 회절 자료의 색인에 이용하였다. 열시차분석(DTA)은 Rigaku Thermoflex Series 열시차분석기를 이용하였는데, 사전 실험을 통하여 시료의 증량, 가열 속도, 시료용기의 재료, 시료의 회석정도를 결정하여 본 실험에 최적의 조건을 구하여 사용하였다. 30mg의 시료를 백금용기에 넣고 시료의 표면을 $\gamma-Al_2O_3$ 로 덮어서 표준물질로 $1100^{\circ}C$ 까지 온도를 올리며 측정하였다. 정확한 온도 측정을 위하여 Au의 용융점 $1082^{\circ}C$ 를 이용하여 R-type 열전대를 보정하였다.

주사전자현미경과 에너지 분산 X-선 검출 분석시 Akashi 혹은 JEOL 840A SEM으로 미세조직을 관찰하고, Noran X-선 분석기를 이용하여 EDS분석을 위한 X-선 스펙트럼을 얻었다. 정량적인 EDS분석을 위해서 Bi_2CuO_4 , $SrBi_2O_4$, $CaBi_2O_4$ 의 표준시편을 만들어서 분석시편의 X-선 흡수 효과(matrix absorption effect)와 비슷한 Bi-L, Sr-L, Ca-X, Cu-K의 표준 스펙트럼(standard spectra)을 얻어 이를 정량 분석을 위한 기준 스펙트럼(reference spectra)으로 사용하였다. 같은 상으로 추정되는 미세조직의 여러부분에서 X-선 스펙트럼을 100초 동안 얻은 다음 이탈 피이크(escape peaks)과 배경 스펙트럼(back ground)을 제외한 뒤 가우스 탈회선(Gaussian deconvolution)하여 각 peak 강도를 구하고 양이온들의 비를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에서 보이는 바와 같이 각 $(Sr_{2-x}Ca_{1+x}CuO_2)$ 조성은 SrO-CaO-CuO 상평형도에서 예측하는 바와 같이 $(Sr,Ca)CuO_2$ (이하 1x1로 약칭), $(Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_{41}$ (이하 14x24로 약칭), 그리고 $(Sr,Ca)_2CuO_3$ (이하 2x1로 약칭)의 혼합물로서 구성이 되어 있고 출발물질인 CaO, CuO, SrO의 peaks은 나타나지 않았다. 1x1과 2x1상의 peak위치(Fig. 1)는 $SrCuO_2$ 와 $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ 에 비하여 2θ 값이 증가하여 나타나 있는데 이것은 Sr위치에 Ca가 치환한 때문이

라고 추정되며 Vegard's law에 따라서 계산을 하면 1x1의 경우 약 $x=0.2$ 임을 알 수 있고

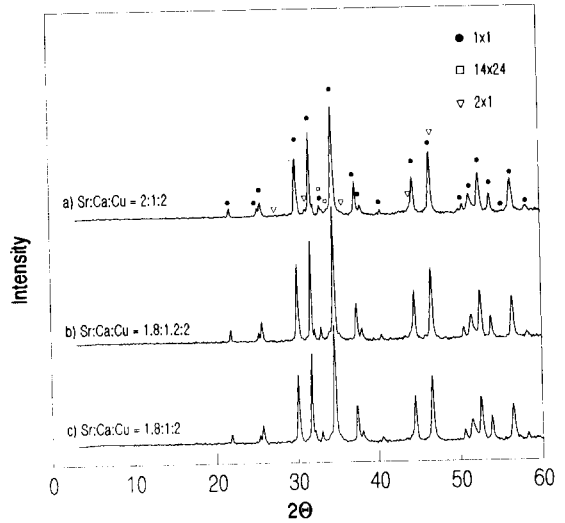


Fig. 1. XRD patterns of the $(Sr_{2-x}Ca_{1+x}CuO_2)$ compositions after heat treatments at $850^{\circ}C$ for 48 hrs in air with several intermediate grindings.

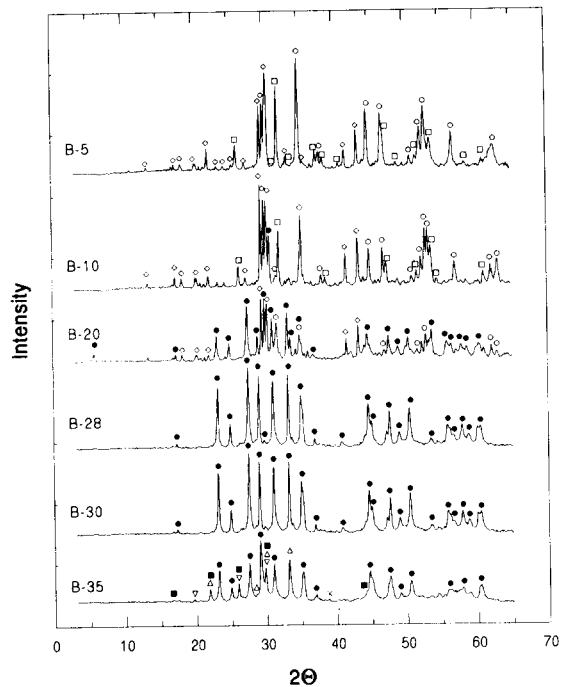


Fig. 2. XRD patterns of B-series ($Sr:Ca:Cu=1.8:1.2:2$), ●=2212, ■=R-phase, ○=1x1, □=14x24, ◇=9115, △=2302, ▽= $Bi_6Sr_7O_{18}$, X=CuO

라 J_c 의 증가에 도움이 되는 flux pinning points⁷⁾로서의 불순물상의 조절도 불가능하다. 현재까지 초전도체의 제조는 상관계나 반응 경로에 대한 충분한 정보없이 반응 생성물의 화학양론비에 따라 주로 분말 원료를 혼합하고 열처리 하여 제조하였기 때문에 $Sr_{1-x}Ca_xCuO_2$, $(Sr_{1-x}Ca_x)_2CuO_3$, $(Sr_{1-x}Ca_x)_{14}Cu_{24}O_{41}$ 등과 같은 불순물의 생성을 피할 수 없었다. Bi_2O_3 -SrO-CaO-CuO 4성분계는 비교적 상세하게 상관계가 정립이 되어 있는 6개의 2성분계와 어느정도 정립이 되어 있는 4개의 3성분계(Bi_2O_3 -SrO-CaO, Bi_2O_3 -SrO-CuO, Bi_2O_3 -CaO-CuO, SrO-CaO-CuO)⁸⁻¹⁰⁾으로 구성되어 있으나 이들을 조합한 4성분계에 관하여서는 연구가 별로 되어 있지 않은 상태이다. Bi_2O_3 -SrO-CaO-CuO 4성분계는 여러가지 3상 화합물들이 생성이 되고 상당히 넓은 고용 범위를 갖고 있으며, 특히 초전도상들이 형성되는 800°C 이상의 온도에서는 액상이 형성되어 초전도상의 정확한 반응 경로 및 그들의 고용 범위를 복잡하게 한다. 또한 초전도성을 나타내는 3가지 상의 실제의 조성은 이론적인 화학양론비에서 벗어나 비교적 넓은 범위의 고용체 영역을 갖고 있다. 2201상의 경우 이론적 양이온비가 Bi:Sr:Ca:Cu=2:2:0:1인 화합물은 초전도성을 보이지 않고 반도체적인 성격을 가지며, Bi가 2201(40 mole% Bi)보다 많이 포함된 R-phase(Rauveau phase)가 초전도성을 보인다. 2212(28.8 mole% Bi)의 경우에도 실제로 EDS등을 통하여 정량분석을 하여보면 Bi가 35 mole%¹¹⁾정도 포함되어 있음을 알 수 있다. 2212상 부근에서의 상관계는 부분적으로 연구가¹²⁻¹⁹⁾ 되어 왔으나 2212상 및 2201상의 고용 범위가 넓고 또 용융점이 낮은 2성분계 및 3성분계 화합물이 초전도상들과 복잡한 반응을 하므로, 확실한 상경계 및 공존하는 상(phase compatibility)들을 결정하기가 쉽지 않다. 본 연구에서는 Bi_2O_3 -SrO-CaO-CuO 4성분계에서 pseudo-binary Bi_2O_3 -($Sr_2CaCu_2O_x$) 단면을 선택하여 Bi_2O_3 의 양을 변화시켜 가며 $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ ($n=1, 2, 3$)상들의 반응과정 및 상평형 관계를 열시차분석 및 X-선 회절등을 이용하여 초전도체 제조에 대한 기초적 상관계를 분석하였다.

2. 실험 방법

고순도 SrO, CaO, CuO (all>99.999%, Johnson Matthey, England)를 $(Sr_{2-x}Ca_{1+y}CuO_2)$ 의 조성(Table 1.)이 되도록 마노 유발에서 아세톤을 사용하여 습식혼합한 다음 건조시킨 후 상자형 전기로에서 1000-1100°C의 온도로 48 시간 이상 반응을 시킨 후, 완전한 반응을 위하여 분쇄 및 열처리 과정을 2회 반복하였다. 사전 실험 결과 알칼리토족의 양이 2212 및 R-상의 조성에서 크게 벗어나면 Bi-free 상들의 부피 분율이 증가하고 초전도상들의 부피 분율은 감소함을 확인하였다. 초전도상들의 부피 분율이 작은 경우에도 초전도상들의 알칼리토족의 함량이 여러 보고⁸⁻¹⁰⁾에서와 마찬가지로 대부분 ± 0.2 범위내에 존재하는 것을 확인하여 또 Sr 및 Ca의 양의 범위를 $0 \sim \pm 0.2$ 로 제한하였다. $(Sr_{2-x}Ca_{1+y}CuO_2)$ 의 조성에 Bi_2O_3 (>99.999%, Johnson Matthey, England)를 5, 10, 20, 28.6, 35, 40 mole% Bi가 되도록 첨가한 다음 균일 혼합을 하고 직경 1cm의 pellet으로 성형하였다. 시편들을 상자형 전기로에서 800-900°C의 온도 범위에서 열처리를 한후, 다시 분쇄 및 열처리를 2회 반복하였다. Bi의 양이 많은 시편들은 (>35 mole% Bi) 알루미늄과의 반응을 피하기 위하여 800°C의 온도에서 충분한 반응이 되도록 열처리 시간을 연장하고, XRD로써 반응의 정도 및 존재하는 상들을 확인하였다. 초전도체의 제조온도 영역인 850°C에서 총 96시간동안 공기 분위기에서 열처리한 후 액화 질소로 냉각한 공기로 시편을 급냉하거나 전기로에서 꺼낸 시편을 액화 질소중에 떨어뜨리고 액화 질소를 빠른 속도로 교반하여 시편을 급냉시켰다. 급냉된 시편들은 X-선 분말회절기

Table 1. The compositions of end member $(Sr_{2-x}Ca_{1+y}CuO_2)$ for a pseudo-binary Bi_2O_3 -($Sr_{2-x}Ca_{1+y}CuO_2$) system

Sample ID	Cation Ratios		
	Sr	Ca	Cu
A	2	1	2
B	1.8	1.2	2
C	1.8	1	2

2x1의 경우 $x=0.4$ 임을 알 수 있었다. 각각의 $(\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_2)$ 조성에 Bi_2O_3 를 첨가하여 850°C 에서 총 96hr 반응시킨 후에 XRD pattern (Fig. 2) 및 SEM 사진의 각 상(Fig. 3)을 EDS로 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. 각 series의 시

편에서 초전도상 및 Bi-free 상들의 XRD pattern은 유사하나 B-series에서는 A-series에서 발견이 잘 되지 않았던 9115, $\text{Bi}_6\text{Sr}_7\text{O}_{18}$, 및 2302상과 같은 비초전도성 불순물상들이 발견이 되어서 Fig. 2에 보였다.

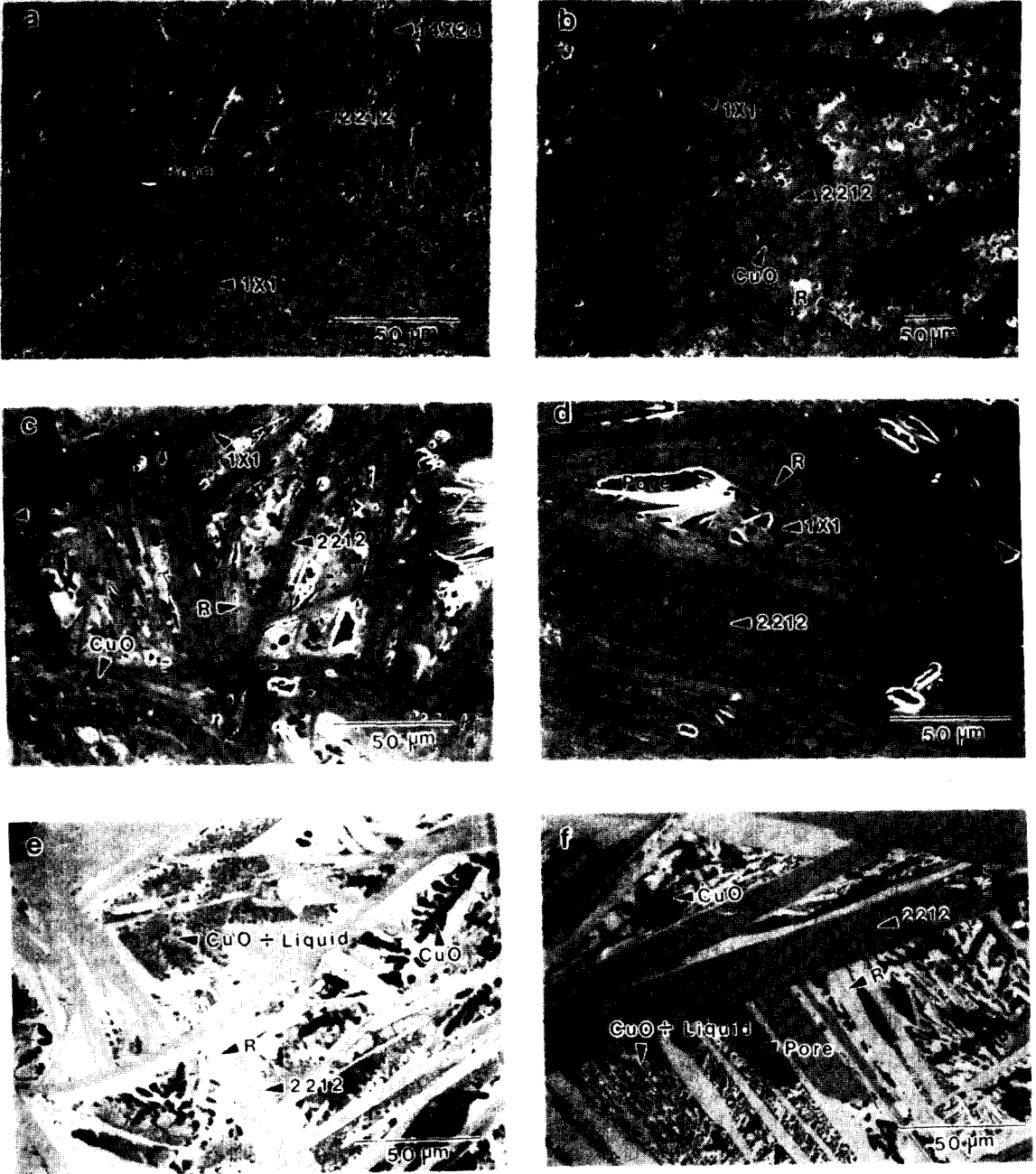


Fig. 3.

Table 2. The detected phases in the A-, B-, C-series compositions by XRD and EDS, quenched after 96 hrs at 850°C with several intermediate grindings.

Sample #	A series	B series	C series
0	1x1, 2x1, 14x24	1x1, 2x1, 14x24	1x1, 2x1, 14x24
5	2212, CuO, 1x1, 14x24	9115, 14x24, 1x1, CuO	9115, 14x24, 1x1, CuO
10	2212, 1x1, CuO	2212, 9115, 1x1, 14x24, CuO	9115, 14x24, 1x1, CuO
20	2212, R, 1x1, CuO	2212, 9115, 1x1, CuO	2212, 1x1, CuO
28	2212, R, 1x1, CuO	2212, R*, 1x1, CuO	2212, 1x1, CuO, Liq.(?)
30	2212, R*, 1x1, CuO	2212, R*, 1x1, CuO, Liq.(?)	2212, R*, 1x1, CuO, Liq.
35	2212, R, Liq. (CuO, 825)	2212, R, CuO, Liq.	2212, CuO, R, Liq. (2302, Bi ₆ Ca ₇ O ₁₆)
40	2212, R, Liq. (CuO, 825)	2212, CuO, R, Liq. (2302, Bi ₆ Ca ₇ O ₁₆)	2212, CuO, R, Liq. (2302, Bi ₆ Ca ₇ O ₁₆)

* R* was detected only in SEM/EDS analysis, not in XRD pattern

* The phases in the parenthesis were observed in the solidified liquid region.

* R, 9115, 825, Liq. denote Bi_{22+x}Sr_{1.8-y}Cu_{1-0.5z}O_z solid solution, Bi₉Sr₁₁Ca₅O_x, Bi₈(Sr_{1-x}Ca_x)₂Ca₅O, solid solution, and liquid, respectively.

Bi의 양이 작은 조성 (Bi ≤ 10 mole%)에서는 간혹 compatibility 영역밖의 14x24상이 XRD 및 SEM/EDS로 검출되었는데 (Table 2), 이는 SrO 및 CaO의 높은 내화성에 따른 느린 반응때문에 각 조성의 850°C 평형상태에 이르지 못하고 생성된 것이라고 사료된다.

한편 XRD pattern (Fig. 2)에서 14x24상의 검출은 쉽지가 않은데, 이는 14x24상의 강한 회절면의 2θ값이 31° < 2θ < 34°에 존재하여 2212상의 peaks와 중복이 되고 또 14x24상은 항상 Sr위치에 Ca가 어느정도 치환된 고용체로 나타나므로 순수한 Sr₁₄Cu₂₄O₄₁상은 항상 2θ값보다는 높은 2θ방향으로 peak shift가 일어나기 때문이다. 14x24상의 정확한 XRD peak indexing을 위하여 Ca가 치환된 14×24 고용체 (x=0,2,4,6)를 만들고 이의 XRD patterns을 참고로 하였다.

14x24상의 격자상수는 x=0일때 a=11.46, b=13.38, c=3.94 Å 으로부터 x=6일때는 a=11.41, b=13.21, c=3.94 Å 로 점차적으로 변화였고 따라서 XRD peak 위치도 단위포 크기의 감소에 따라 2θ값이 점차적으로 증가함을 보였다. (Fig. 4)

5mole% Bi가 첨가된 Sr₂CaCu₂O₇ 시편에서는 2212, 1x1, 14x24와 함께 미량의 CuO가 검출되었고 (Table 2), 또한 1x1의 XRD peaks는 더욱 큰 2θ값으로 이동되어 Ca가 상당량

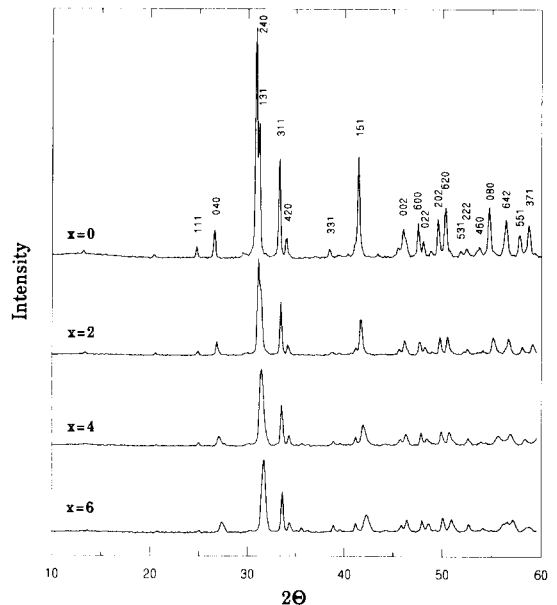


Fig. 4.

Sr을 치환했음을 보여준다. (예를 들면 Fig. 2에서 1x1의 (041)peak이 31.760°로부터 31.893°로 이동) Bi가 포함된 조성에서 14x24상의 부피분율이 증가하고 1x1상의 Ca치환량이 큰 것은 계에 Bi₂O₃가 첨가됨으로써 국부적으로 형성된 액상이 Ca의 유동성을 증가시켰기

때문이라고 사료된다. Fig. 2를 비롯한 각 series의 XRD patterns에서 1x1의 가장 강한 XRD peak은 2212상의 (0012) peak과 거의 중복되며, 특히 2212상의 부피분율이 큰 조성에서는 XRD만으로 1x1상의 검출이 불가능하다. Bi의 양이 10 mole%로 증가되면 4x24상은 거의 무시할 정도로 적어지고 1x1상은 XRD강도는 작지만 여전히 존재한다. Bi의 양이 20 mole% 이상으로 증가하면 2212와 R상이 주로 형성되고 이 두상의 XRD강도는 20 mole% Bi의 조성까지 계속 증가한다. (Fig. 2에서 2212상의 (001) 회절선의 강도 참조) Bi의 양이 20 mole% 이상으로 증가하면 $2\theta = 17.88^\circ, 19.35^\circ, 41.24^\circ, 42.43^\circ$ 에서 새로운

peaks이 나타나는데, 이는 Cu가 포함되지 않은 $\text{Bi}_9\text{Sr}_2\text{Ca}_5\text{O}_x$ ("825") 상^{13,14)}이나 혹은 $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_x$ ("211")¹²⁾으로 추정된다. (Fig. 2, Fig. 5) Fig. 5의 서로 다른 5개의 영역에서 925상을 EDS로 정량분석한 결과 Bi:Sr:Ca:Cu = 54.4:18.5:22.4:4.6으로 나타났으며 이는 Sr:Ca의 비가 약간의 차를 보이는 것 이외에는 문헌상^{13,14)}에 보고된 값과 비슷하다. 825상의 평균 입자크기는 2-3 μm 로서 EDS를 이용하여 정량분석하기가 쉽지 않고, 또 전자 비임 퍼짐 현상(electron beam broadening)에 의하여 특성 X-선 스펙트럼이 입계나 인접한 CuO입자, 혹은 응고된 액상의 영향을 받았을 가능성이 있다.

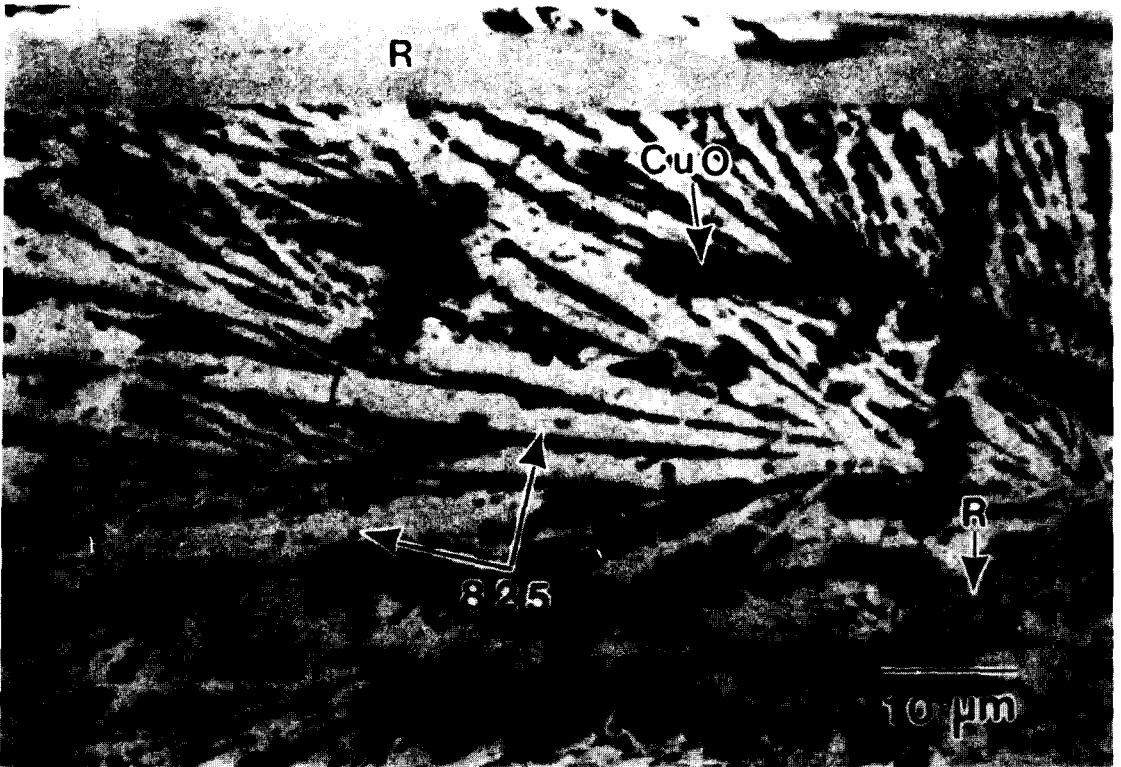


Fig. 5. Back-scattered electron image (BEI) of A35 sample showing the region with 825 + CuO dendrites

B-series 시편(Sr:Ca:Cu=1.8:1.2:2)은 A-series(Sr:Ca:Cu=2:1:2)에 비하여 같은 (Sr+Ca)의 양을 포함하고 있지만 Sr이 감소하고 Ca의 양이 증가된 조성을 갖고 있다. Bi_2O_3 의 양이 증가함에 따른 일반적인 경향은 같지만 B5-B20의 조성에서 A-series와는 달리 Bi_9

$\text{Sr}_{11}\text{Ca}_5\text{O}_x$ ("9115") 혹은 $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{CaO}_x$ ("231")¹²⁾상이 검출되었다. 9115상은 Bi의 양이 28 mole% 이상인 조성에서는 발견되지 않았다.

C-series는 Sr의 양이 A-series보다 줄어든 것 이외에는 동일하다. Bi가 25 mole% 포함된 C25 조성에서 거의 순수한 2212상이 형성

되었고 R상은 검출이 되지 않았다. Bi의 양이 25 mole% 포함된 C25 조성에서 거의 순수한 2212상이 형성되었고 R상은 검출이 되지 않았다. Bi의 양이 25 mole% 이상으로 증가된 조성에서 R상이 다시 나타났으며 C40 (40 mole% Bi)에서는 R상이 대부분의 부피분율을 차지하였다.

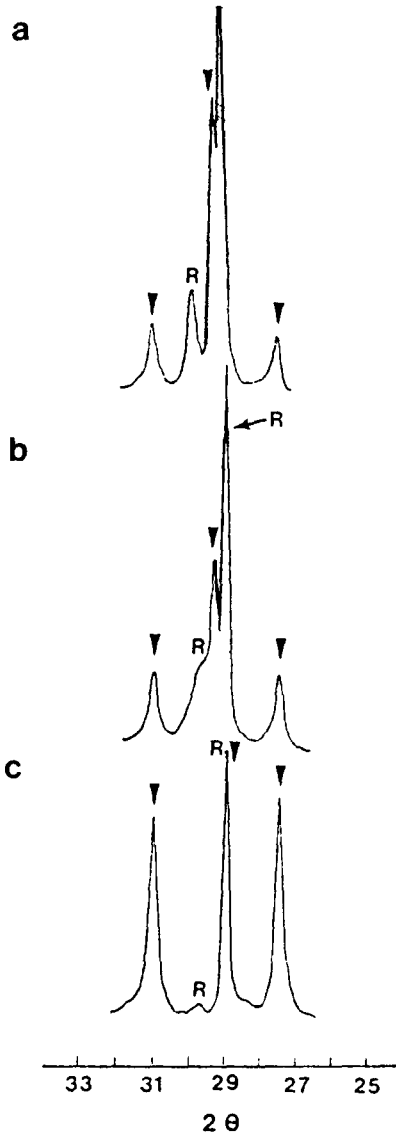


Fig. 6. The effect of composition on the XRD patterns for the formation of 2212 phase for the a) A-series, b) B-series, c) C-series. All the samples contain about 28.6 mole% Bi. R=R-phase, ▼=2212 phase

출발 조성에서 알칼리토족의 양이 미치는 영향은 XRD pattern을 분석하여 알 수 있는데, Bi의 양이 28.6 mole%일때 Sr양이 이상적인 화학양론비 2212보다 작은 C28 (Sr:Ca:Cu=1.8:1:2)의 조성에서 거의 순수한 2212상이 얻어졌으며 A28의 조성에서도 비슷한 경향을 보였다.(Fig. 6) $25 \leq 2\theta \leq 32$ 의 범위에서 2212와 R상의 주요 peaks들의 강도 및 2θ 을 관찰하면 R상의 peak는 큰 변화가 없는데 비하여 2212상의 peak는 거의 순수한 2212상이 형성된 조성에서는 낮은 2θ 값으로 이동하여 격자상수가 증가함을 알 수 있다. Phase compatibility를 알아 보기 위하여 2212상 1mole에 대하여 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CuO}_2$ 1mole과 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x=5,6,7$) 1mole을 첨가하여 850°C

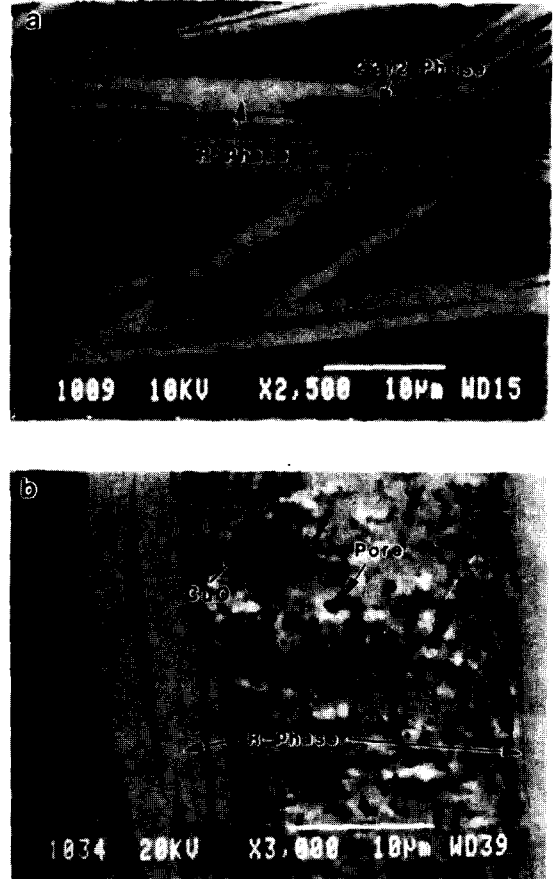


Fig. 7. Back-scattered electron image (BEI) of A35 sample showing a) the region with 2212, R, and CuO b) the growth of CuO dendrites in the solidified liquid region, leaving behind Bi-rich region

에서 열처리한 후 급냉시킨 시편을 XRD로 분석한 결과, 열처리후 Bi-free 상들의 식별이 XRD상으로는 Bi에 비하여 Sr, Ca, Cu의 원자 산란 계수(atomic scattering factor)가 작아서 잘 나타나지 않지만 SEM으로 확인한 결과 2212상과 공존함이 관찰되었다. 2212상은

850°C에서 용융이 되지 않은 상태로 존재하며 급냉시 액상에서 급속히 형성된 R-phase와는 서로 intergrowth를 하는 것이 관찰되었다. 급냉되어 응고된 액상에서는 CuO가 dendrite를 형성하며(Fig. 7) 그 나머지 액상은 825 phase를 형성하기도 하나 대부분 R-phase를 형성한다. R-phase와 2212 phase의 상경계를 관찰하면 2212상이 R-phase에 의해 둘러 싸여 있는 것이 관찰되는데(Fig. 8) 이는 850°C에서 2212상은 용융이 되지 않은 채 고체상태로 존재하고 급냉시 R-phase가 2212상의 주변으로 intergrowth하는 것을 보여주는 증거라 사료된다. 급냉된 액상의 양이온 분포를 확인하기 위하여 X-ray dot mapping을 한 결과(Fig. 9)를 보면 dendrite형상은 대부분이 Cu로 구성되어 있으며 dendrite주변은 Cu는 거의 없고 주로 Bi, Sr, Ca로 구성되어

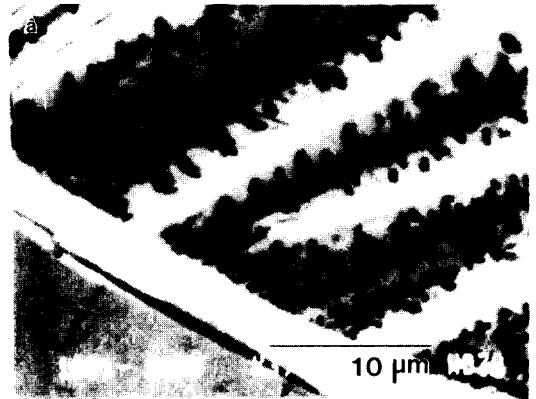
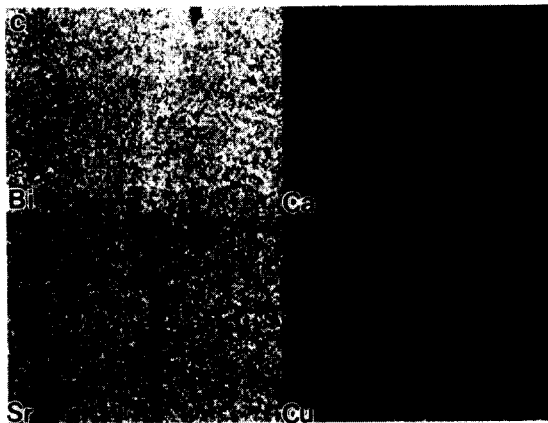
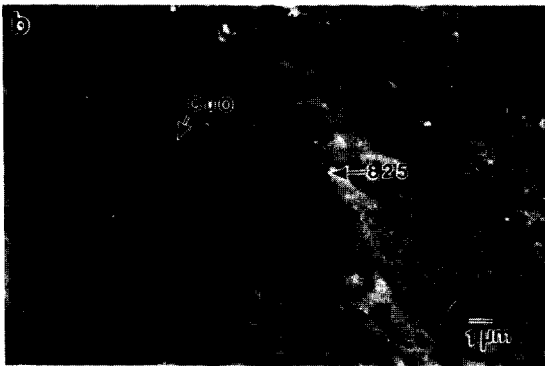
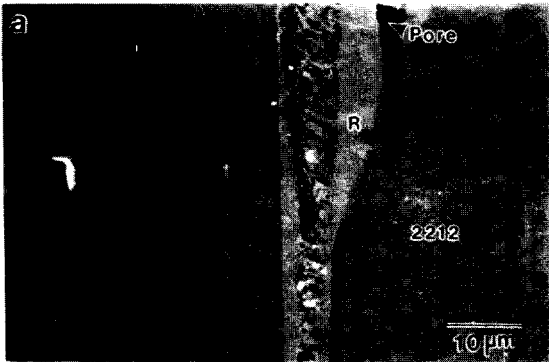


Fig. 8. Back-scattered electron image (BEI) of A40 a) showing the appearance of 825 and CuO from the liquid region, b) enlarged view of region a), c) X-ray dot mapping of region a)

Fig. 9. CuO dendrites a) BEI of the polished A30 sample, b) X-ray dot maps of of the region shown in a)

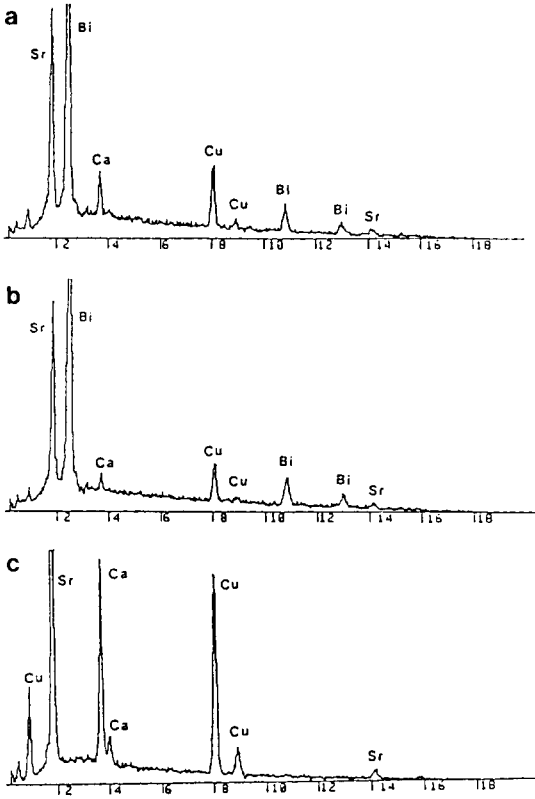


Fig. 10. Typical EDS spectra for the phases in the sample collected at 20kV. a) 2212 phase b) R-phase c) (Sr,Ca)CuO₂

있다. SEM으로 관찰된 상들을 EDS로 분석된 결과 2212, R, Bi-free상들에 대한 peaks(Fig. 10)을 얻었으며 한 시편의 여러부위 및 여러 시편에서 얻은 data를 Fig. 11에 나타내었다. A-series에 대한 DTA분석결과 (Fig. 12)에서 3개의 흡열반응 peaks 850°C < T < 900°C 존재함을 알 수 있고 850°C이하의 온도에서는 크게 주목할 만한 peak이 존재하지 않는 것을 알 수 있다. 875°C 근처의 흡열 peak는 A5-A30의 조성에서는 상당히 강하지만 A35-A40의 조성에서는 줄어들어 850°C peak의 shoulder로서 나타나는 것을 볼 수 있다. 이 peak는 2212상의 용융¹⁵⁾이나 분해¹⁶⁾에 해당하는 peak으로 알려져 있고 Ca의 양이 증가할수록, 또 산소분압이 감소할수록 용융점이 감소한다고 보고가 되어 있는데 Fig. 13에서는 본 실험에서 알칼리 토족의 함량에 따른

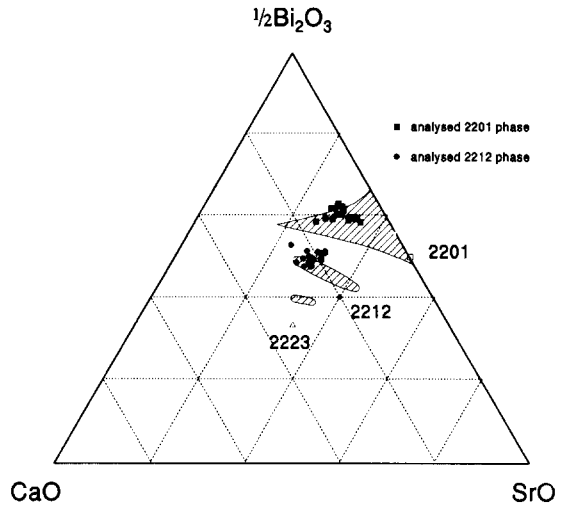


Fig. 11. The solid solution range of R- and 2212 phases determined by EDS projected to the Bi₂O₃-SrO-CaO ternary plane. The shaded regions show the solid solution ranges reported by Majewski *et al.*¹⁰ □=ideal 2201, ○=ideal 2212, △=ideal 2213, ■=R-phase, ●=2212 phase

peak의 형태나 onset temperature가 변화하는 것을 보여준다. 이 peak의 크기와 출발조성중의 Bi양 사이에는 XRD와 EDS로 분석한 2212상의 부피분율과 비례적인 관계에 있음을 보여준다. 2212상의 용융에 해당하는 onset temperature가 B28조성의 경우 882°C로부터 A28의 경우 869°C로, C28의 경우에는 865°C로 감소하였다. 따라서 2212상의 용융점은 (Sr+Ca)의 양이 감소함에 따라 감소함을 알 수 있고, peak height도 Ca/(Sr+Ca)의 비가 증가함을 따라 증가함을 알 수 있다. 또한 3개의 peaks중에서 가장 낮은 온도의 onset temperature도 2212상의 용융점 peak가 비슷한 경향을 보여주는데 이 peak의 크기는 R-상의 부피분율과 비례하고 R-상에 해당하는 XRD peak 강도와 일치하는 경향을 보이므로 R-상의 용융 peak로 간주된다. R-상의 용융점은 Bi-Sr-Ca-Cu-O계의 유리연구¹⁷⁾에서 2212상의 용융점보다 높다고 보고가 되어 있는데 이는 R-상 중의 Ca solubility를 고려하지 않은 것이다.

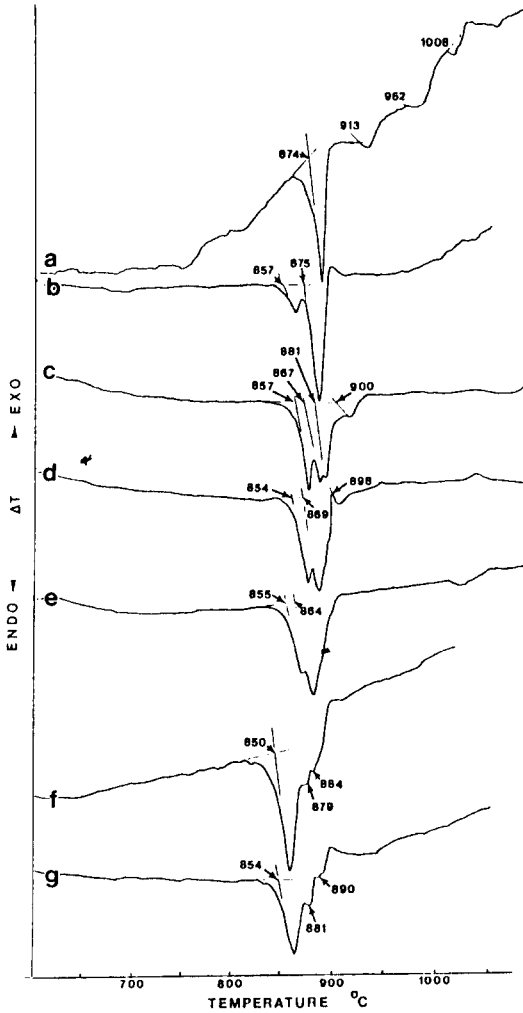


Fig. 12. The DTA curves of the A-series samples with 5°C/min heating rate, 30mg sample weights, and 30cc/min flow rate of air. a) 5 mole% Bi, b) 10 mole% Bi, c) 20 mole% Bi, d) 28 mole% Bi, e) 30 mole% Bi, f) 35 mole % Bi, and g) 40 mole% Bi with the ratio of Sr:Ca:Cu=2:1:2.

R-상의 용융점에 대하여는 여러 보고가^{17,18)} 있으나 Ca를 상당량 포함한 실제 R-상의 용융점과 Ca가 전혀 포함되어 있지 않은 2201 상의 용융점사이에는 큰 차이가 있고, Ca가 2201에 도입되면 용융점이 감소하는 경향을 보인다는 보고^{19,20)}도 있다.

따라서 이 peak은 R-상의 용융으로 해석이 가능하며, 2212상과 마찬가지로 출발조성중 알칼리토족의 양이 감소함에 따라 용융점이

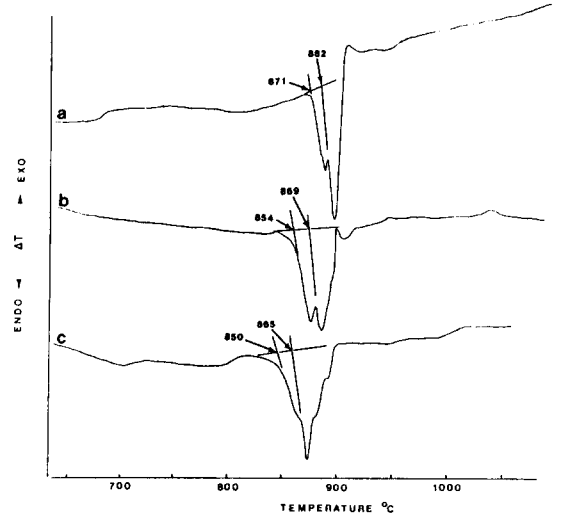


Fig. 13. The DTA curves of samples the 28 mol% Bi content with the ratio of Sr:Ca:Cu a) 1.8:1.2:2, b)2:1:2, c)1.8:1:2:

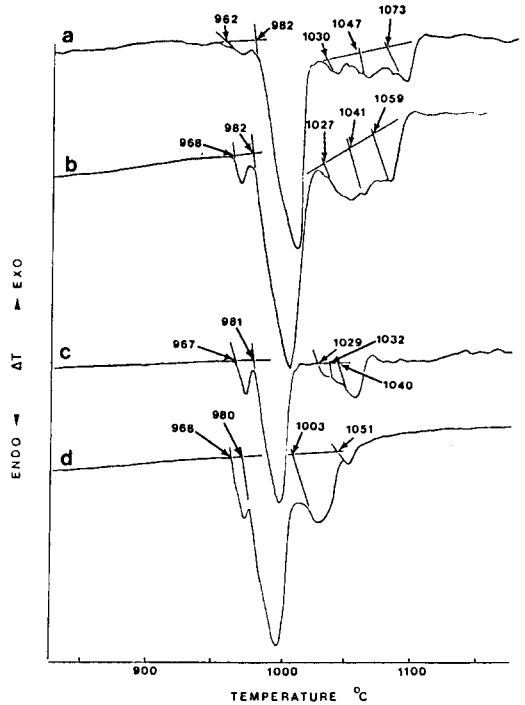


Fig. 14 The DTA curves of the $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ a) $x=0$, b) $x=2$, c) $x=4$, and d) $x=6$ with 10°C/min heating rate in air.

감소한다고 사료된다. 또한 Bi양에 따른 위의 2 peaks 위치를 관찰하면 $Bi_2O_3-(Sr_2CaCu_2O_x)$ 의 pseudo-binary 계에서 불변점이 855°C, 35

cat% Bi에 존재함을 알 수 있다. 이 외에도 $904^{\circ}\text{C} < T < 916^{\circ}\text{C}$ 에 크기가 작은 peak이 있는데 이는 1x1, 2x1상의 용융에 해당된다고 사료된다. Roth et. al.¹²⁾은 14x24, 1x1, 2x1상의 용융점들을 $955 \pm 4^{\circ}\text{C}$, $1085 \pm 4^{\circ}\text{C}$, 1193°C 로 보고를 했는데 이는 역시 Ca의 solubility를 감안하지 않은 것이다. 본 실험에서 14x24, 1x1, 2x1상들은 모두 Ca를 포함하고 있으므로 이들의 용융점 또한 Ca solubility에 따라 감소할 것이다. Ca의 양에 따른 14x24상의 DTA curves(Fig. 14)에서 Bi가 포함되지 않은 상들의 용융점 강하를 확인할 수 있었다.

Fig. 14(d)에서 4개의 흡열 peaks은 $14x24 \rightarrow 1x1 + \text{liquid}(968^{\circ}\text{C})$, $1x1 \rightarrow 2x1 + \text{liquid}(980^{\circ}\text{C})$, $2x1 \rightarrow (\text{Sr,Ca})\text{O} + \text{liquid}(1993^{\circ}\text{C})$, $(\text{Sr,Ca})\text{O} \rightarrow \text{liquid}(1051^{\circ}\text{C})$ 로 사료된다. 이 DTA curves로부터 14x24상이 1x1, 2x1, 그리고 (Sr,Ca)O로 연속적으로 분해된 다음 완전한 액상으로 용융되는 것이 관찰되었다. 이상의 관찰을 종합하여보면 $\text{Bi}_2\text{O}_3-(\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x)$ 의 pseudo-binary 계는 850°C , 공기중에서 Bi의 양에 따라 3개의 영역으로 나뉘어 알 수 있다: region I (< 10 mole% Bi), region II ($10\% < \text{mole\% Bi} < 35\%$), 그리고 region III (> 35 mole% Bi). 본 실험에서 관찰된 이 경계는 DTA를 Au의 용융점을 이용하여 보정한 뒤 결정되었지만 급냉방법과 같은 정적인 방법에 비하여 동적인 방법이므로 약 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 의 오차가 있을 수 있다.

현재까지 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{SrO}-\text{CaO}-\text{CuO}$ 의 4성분계에 대한 상평형에 관한 자료는 극히 드문 실정이고 또한 초전도상인 R-상, 2212상, 2223상의 생성기구 및 반응 경로에 대한 자료가 부족한 상태에서 본 실험은 4성분계의 한 단면에서 고찰한 상평형 관계이지만 초전도체의 제작에 도움이 되리라 사료되면 차후 $\text{Bi}_2\text{O}_3-(\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x)$ 계 외에 $\text{Bi}_2\text{O}_3-(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3-(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_2\text{O}_{41}$ 등을 비롯한 다른 계에서의 연구가 필요하다고 생각된다.

4. 결 론

Bi의 양이 35 mole% Bi보다 클 때에는 850°C , 공기분위기에서 2212상과 공존하는 액상이 형성되며 2212상의 용융점은 (Sr+Ca)의 양이 감소할수록 감소한다. R-상은 액상이 냉

각될 때 제일 먼저 석출되며 이 R-상은 2212상과 공존한다. $\text{Bi}_9\text{Sr}_{11}\text{Ca}_5\text{O}_x$ 상은 5-20 mole% Bi의 조성에서 형성이 되며, 특히 Sr의 상대적 양이 감소한 조성에서 쉽게 생성된다. $\text{Bi}_2\text{O}_3-(\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x)$ 의 pseudo-binary 계는 $855^{\circ}\text{C} (\pm 5^{\circ}\text{C})$, 35 mole% Bi의 조성에서 적어도 1개 이상의 invariant point를 갖고 있다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 1992년도 핵심 전문연구 [과제번호: 923-0600-005-1] 지원에 의한 연구의 일부임을 밝히며 아울러 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L209 (1988)
2. R.M. Hazen, C.T. Prewitt, R.J. Angel, N.L. Ross, L.W. Finger, C.G. Hadidacos, D.R. Beblen, P.J. Heaney, P.H. Hor, R.L. Meng, Y.Y. Sun, Y.Q. Wang, Y.Y. Xue, Z.J. Huang, L. Gao, J. Bechtold, and C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 1174 (1988)
3. M.A. Subramanian, C.C. Torardi, J.C. Calabrese, J. Gopalkrishnan, K.J. Morrissey, T.R. Askew, R.B. Flippen, U. Chowdhry, and A.W. Sleight, *Science*, **239**, 1015 (1988)
4. Z.Z. Sheng and A.M. Hermann, *Nature*, **332**, 55 (1988)
5. J.W. Ekin, *Adv. Cer. Mat.*, **2**, 586 (1987)
6. J.W. Ekin, T.M. Larson, A.M. Herman, Z. Sheng, K. Togano, and H. Kumarkura, *Physica C*, **160**, 489 (1989)
7. J.W. Ekin, A.J. Panson, A.I. Braginski, M. A. Janocka, M. Hong, J. Kwo, S.H. Liou, D.W. Cpone II, and B. Flandermeyer, *High Temperature Superconductors*, pp 223, *Mat. Res. Soc., U.S.A.*, (1987)
8. K. Schulze, P. Majewski, B. Hettich, and F. Beech, Preprint
9. R.S. Roth, C.J. Rawn, J.J. Ritter, and B.P. Burton, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1545 (1989)

10. P. Majewski, B. Freilinger, B. Hettich, T. Popp, and K. Schulze, Preprint
11. C.J. Kim, Ph.D Thesis, *Laser float Zone Growth of Superconducting Bi-Sr-Ca-Cu-O fibers: Characterization and Phase Equilibria*, pp 145, Case Western Reserve University, Cleveland, OH, U.S.A. (1991)
12. R.S. Roth, C.J. Rawn, B.P. Burton, and F. Beech, *J. Res. NIST.*, **95**, 291 (1990)
13. B.S. Hong and T.O. Mason, "Solid Solution Ranges of the n=2 and n=3 superconducting phases in $\text{Bi}_2(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})\text{Cu}_n\text{O}_y$ and the effect on T_c ", preprint.
14. B.S. Hong, J. Hahn, and T.O. Mason, *J. Am. Cer. Soc.*, **73**, 1965 (1990)
15. K. Aota, H. Hattori, T. Hatano, K. Nakamura, and K. Ogawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L550 (1988)
16. T. Kanai, T. Kumagai, A. Soeta, T. Suzuki, K. Aihara, T. Kamo, and S. Matsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1435 (1988)
17. Y. Ibara, H. Nasu, T. Imura, and Y. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L 37 (1988)
18. K. Schulze, P. Majewski, B. Hettich, and F. Beech, preprint
19. P. Majewski, B. Freilinger, B. Hettich, T. Popp, and K. Schulze, preprint.
20. Cheol J. Kim, Mark R. DeGuire, and Narottam P. Bansal, *High Temperature Superconductors: Fundamental Properties and Novel Materials Processing*, Proceedings of Materials Research Society, Vol. **169**, pp 333, Materials Research Society, U.S.A. (1989)
21. Cheol J. Kim, A. Sayer, C.J. Allen, and Mark R. DeGuire, *Mater. Res. bull.* **26**, 29 (1991)