

Bi₂Sr₂Ca_{2.2}Cu₃O_x계에서 초전도상과 Bi-free상의 핵생성과 성장

Nucleation and Growth of Bi-free and Superconducting Phases in Bi₂Sr₂Ca_{2.2}Cu₃O_x

오용택*, 신동찬**, 구재본***, 이인환****, 한상철****, 성태현****

(Yong-Taeg O*, Dong-Chan Shin**, Jae-Bon Koo***, In-Hwan Lee****, Sang-Chul Han****, and Tae-Hyun Sung****)

Abstract

Using Bi₂Sr₂Ca_{2.2}Cu₃O_x powders prepared by solid state reaction and spray drying method, the nucleation and growth behaviors of superconducting and second phases were investigated during isothermal heat treatment. When the spray drying power was used in contrast with solid state reaction powder, Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x (2223) phase could be formed at the relatively short time and second phases were much bigger. Quantitative analysis showed that as the heat-treatment time increased, more Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_x (2212) changed to 2223 and the major second phase was changed from (Sr,Ca)₁₄Cu₂₄O_x (14:24) to (Sr,Ca)₂Cu₁O_x (2:1). The superconducting phase formed at the relatively short time of 20 h around the Bi-free phase of 14:24 phase, but long time was needed in places far from the 14:24 phase. Following the formation of the 2212 phase near the 14:24 phase, the 2223 phase nucleated preferentially at the interface between the 2212 and 14:24 phases. The preferential nucleation of 2223 was explained by its structural similarity and low interfacial energy with both the Bi-free and 2212 phases.

Key Words : Superconductor, Second phases, 2223, 2212, Nucleation

1. 서론

높은 임계전류밀도를 갖는 Bi계 초전도체를 얻기 위해서는 작은 크기의 제2상들이 균일하게 분포된 일방향 성장조직이 필요하다. Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x (2223)상을 형성하기 위해서는 800-860°C의 온도에서 150-200시간 정도의 등온 열처리가 필요하다고 알려져 있다[1]. 열처리 시간을 증가시키면 단상에 가까운 2223상을 얻을 수 있지만 열처리 도중

Bi-free phase들이 10 μm 이상으로 크게 성장하여 입자의 집합도를 떨어뜨리고 국부적인 조성 불균형을 유발시킨다[1]. 특히, PIT (Powder In Tube) 법에 의해 제조된 tape의 두께가 대략 20-100 μm 정도이기 때문에 큰 크기의 제2상은 기계적, 전기적 특성의 열화를 일으킨다.

제2상들은 열처리 분위기에 따라 성장 양상이 바뀌는데, 7.5%의 산소 분압에서는 액상이 생성되는 온도가 내려가고 Bi-free phase들의 크기가 줄어든다고 알려져 있다[2-12]. Wong-Ng 등[6]은 2223의 생성 반응이 6 단계로 이루어졌고, Ca₂PbO₄가 액상을 형성하는 것이 가장 중요한 단계라고 주장하였다. Chen 등[7]은 2223의 성장이 Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_x (2212)상과 (Ca,Cu)-rich phase가 액상의 도움으로 생성된다고 주장하였다. Chen과 독립적으로 Sung 등[8]도 2223의 성장 과정에서 제2상들의 성장과 감소 경향으로부터 Chen이 제시한 것과 같은 기구의 생성 반응이 발생한다고

* : 조선대학교 에너지자원기술연구소
** : 조선대학교 신소재공학부 (광주광역시 동구 서석동 357, Fax : 062-232-2474)
Corresponding Author : dcshin@mail.chosun.ac.kr
*** : 삼성SDI 중앙연구소
**** : 전북대학교 신소재공학부
***** : 한전전력연구원 신에너지그룹
2003년 1월 23일 접수, 2003년 2월 19일 1차 심사완료, 2003년 2월 26일 2차 심사완료, 2003년 3월 4일 최종 심사완료

주장하였다.

High 등[9]은 2223상의 생성과 관련 있는 부분 용융이 일어나는 온도는 열처리 분위기에 영향을 받는다고 발표하였다. 그들은 공기 분위기와 7.5% O₂/Ar 분위기에서 각각 2223상의 생성을 관찰한 결과 7.5% O₂/Ar 분위기에서 2223상의 생성이 촉진되고 Bi-free phase의 크기가 줄어들었다. 공기 중에서 열처리할 때는 Bi-free phase의 성장에 필요한 활성화 에너지가 2223상에 비해 5배 정도 크기 때문에 제2상의 성장이 2223상의 성장보다 빠르다고 보고하였다. Luo 등[13]도 Bi-free phase들은 성장에 필요한 활성화 에너지 값이 초전도상보다 작기 때문에 항상 큰 크기를 갖는다고 설명하였다. 그러나 최근에는 조성 분리법[14]이나 작은 크기를 갖는 분말[15]을 이용하면, 제2상의 크기가 줄어들고 열처리 시간을 줄일 수 있기 때문에 임계 특성을 향상시킬 수 있다는 결과가 발표되었다.

크기가 작은 제2상과 높은 집합도를 가지는 초전도상으로 이루어진 미세조직을 얻기 위해서는 먼저 초전도상의 핵생성과 제2상과의 관계를 이해해야 한다. 본 논문에서는 분말의 입도분포와 균질성이 다른 고상반응법 (solid state reaction)과 분무건조법 (spray drying method)으로 제조된 두 가지 분말을 이용하여 등은 열처리할 때 Bi-free phase와 초전도상의 성장 거동을 열처리 시간에 따라 살펴보았다. 특히, 2223상의 핵생성에 관심을 두었다.

2. 실험방법

초전도 분말은 고상반응법과 분무건조법 (spray drying)을 이용하여 제조하였다. 고상반응법의 경우는 Bi₂O₃, PbO, SrCO₃, CaCO₃, CuO를 양이온비가 1.8:0.4:2:2.2:3이 되게 측정하고, 에탄올과 혼합하여 밀링하였다. 밀링시간은 20시간, 회전속도는 130 rpm이었다. 밀링이 끝난 분말은 75°C의 건조로에서 10시간 동안 건조하였다. 건조가 끝난 분말은 수평로에서 800°C에서 2시간 동안 공기 분위기로 하소한 후, 온도를 840°C로 올려서 15시간씩 2번 하소하였다. 분무건조법에서도 같은 조성으로 atomizer를 이용하여 분말을 제조하였다. 얻어진 분말은 고상반응 법과 같은 방법으로 하소하여 최종온도를 830°C로 변화하였다.

하소 분말을 이용하여 지름 10 mm, 높이 4 mm

의 압분체를 성형하고, 고상반응법은 865°C 건조분무법은 837°C에서 각각 열처리하였다. 열처리가 끝난 시편은 수평으로 자르고 미세연마를 거친 후 2-butoxy-ethanol과 perchloric acid (60% dilute)를 95:5로 혼합한 용액에서 부식시켜 미세구조를 관찰하였다. 표면과 단면의 미세구조를 주사 전자현미경을 이용하여 관찰하고, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)를 이용하여 각 상들의 조성을 분석하였다. 초전도상의 상대적인 양과 상 분석은 X-ray diffractometer를 이용하였고, digitizer와 grid 법을 사용하여 제2상과 공공의 분율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

X-ray diffraction 결과에 의하면, 하소 분말은 2212와 2223가 혼재하여 나타나고, 주된 제2상인 (Sr,Ca)₁₄Cu₂₄O_x (14:24)와 (Sr,Ca)₂Cu₁O_x (2:1)의 Bi-free phase들, 그 외에 CuO와 Ca₂PbO₄ 등도 나타난다. 하소 분말에 존재하는 2223상의 분율은 고상반응법과 분무건조법 분말의 경우 각각 41%와 35%였다. Bi계에서 2223상은 부분 용융이 일어나는 온도 바로 아래의 좁은 구간에서만 형성된다고 알려져 있다. 본 실험에 앞서서 온도를 3°C 간격으로 변화시키면서, 고상반응법 분말의 경우는 100시간, 분무건조법 분말의 경우는 80시간 열처리하여 2223상의 형성을 살펴보았다. 예비 실험 결과에 의하면 고상반응법 분말의 경우에는 2223상의 형성이 가장 용이한 온도는 861-867°C이고, 온도가 높을수록 2:1상의 X-ray 피크가 증가하였다. 분무건조법 분말은 평균 입도가 작고 균질하기 때문에, 최적온도가 837-840°C로 낮아졌다.

3.1 고상반응법 분말을 이용한 등은 열처리시 초전도상과 제2상의 성장거동

그림 1은 고상반응법으로 제조한 분말을 865°C에서 열처리 시간을 10, 20, 50, 75, 100 및 200시간으로 변화시킬 때, 초전도상과 제2상의 분율 변화를 나타내는 X-ray diffraction 피크이다. 2:1 혹은 14:24의 Bi-free phase가 관찰되고, 시간이 지남에 따라 2223의 분율이 높아지며, 그 외에도 소량의 Ca₂PbO₄와 CuO 등도 관찰된다. Bi-free phase의 회절 피크가 초전도 상의 피크와 겹치기 때문에 정확하게 제2상의 증감을 알기는 어렵다. 2212에 대한 2223의 분율은 2212의 (008) 피크

intensity와 2223 (0010) 피크 intensity의 상대적인 비로 계산하였다. 2223상의 분율은 대략 50시간까지는 40%로 일정하게 유지되다가 50시간과 100시간 사이에서 급격한 증가를 보여서 100시간 이후에는 85% 이상으로 증가하였다.

그림 2는 그림 1에 나타낸 시편 중 20시간과 100시간 열처리한 시편의 후방산란 (back-scattered)을 이용한 주사 전자현미경 사진이다. 시간이 증가함에 따라 초전도상의 성장이 증가하여 100시간 열처리한 시편에서는 30 μm 까지 성장한 flake type의 초전도상이 관찰된다.

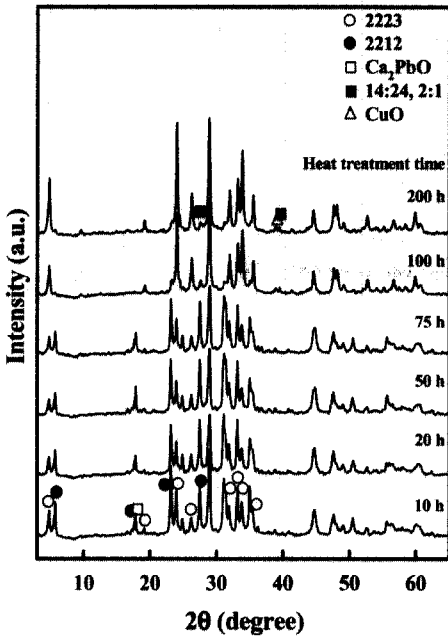


그림 1. 865°C에서 열처리 시간에 따른 고상반응법 시편의 XRD 패턴의 변화.

Fig. 1. Variation of X-ray diffraction patterns of solid state reaction specimens with heat-treatment time at 865°C.

Bi계에서는 열처리 시간에 따라 밀도가 감소한다는 것도 공공의 증가로부터 알 수 있다. 이들 조직에서 2:1과 14:24가 제2상으로 관찰되고 있다. 초기의 14:24상은 20-30 μm 정도의 크기였다가 50시간 열처리하였을 때 평균 크기가 10 μm 정도로 줄어들었고, 후기에 나타나는 2:1상은 200시간 열

처리한 시편에서 10 μm 의 평균 크기를 가진다. 14:24상은 시간이 지남에 따라 크기가 줄어들고, 2:1상은 열처리가 진행되는 동안 크기 변화가 거의 나타나지 않았다.

그림 3은 열처리 시간에 따른 초전도상과 제2상들의 분율 변화를 나타낸다. 각 상의 분율은 먼저 초전도상과 제2상의 상분율을 미세조직 사진으로부터 구하고, 초전도상의 X-ray 피크비로부터 2223상과 2212상의 분율을 구하였다. 제2상의 경우는 전체 시편의 제2상 분율에서 각각의 제2상을 사진에서 직접 측정하여 분율을 결정하였다. Luo 등[14]은 낮은 산소 분압에서 열처리할 때는 초기에는 2:1상이 주로 나타나고, 후기에는 14:24상이 나타난다고 하였는데, 고상반응법으로 제조한

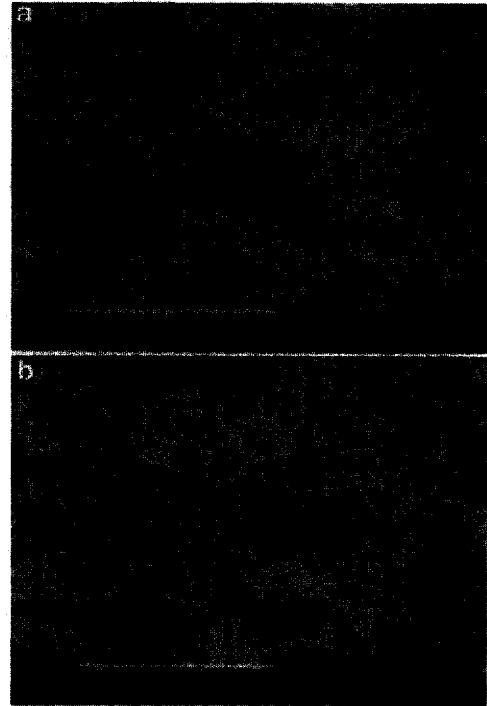


그림 2. 865°C에서 (a) 20시간과 (b) 100시간 열처리한 고상반응법 시편의 SEM 이미지 사진.

Fig. 2. SEM micrographs showing the development of superconducting phase of solid state reaction specimen heat-treated at 865°C for (a) 20 h and (b) 100 h.

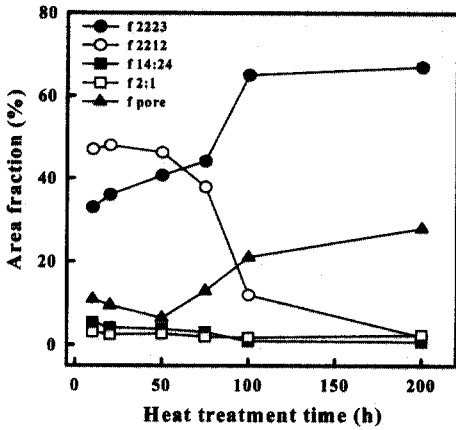


그림 3. 열처리 시간에 따른 고상반응법 시편의 제 2상과 초전도 상의 면적분율 변화. f는 면적분율을 나타냄.

Fig. 3. Variation of area fraction of superconducting and second phases with heat-treatment time. The f denotes area fraction.

Ca-rich 분말을 이용하면 초기에는 2:1상과 14:24상이 혼재하여 나타나고 시간이 지날수록 2:1상의 상대적인 분율이 증가하였다. 주된 제2상의 종류가 다른 이유는 분말의 조성이 다르기 때문이라고 생각된다.

3.2 분무건조법 분말을 이용한 등온 열처리 시 초전도상과 제2상의 성장거동

분무건조 분말을 837°C에서 5, 10, 20, 50, 115 및 200시간 열처리하여 초전도상과 제2상의 성장거동을 살펴보았다. 고상반응법 분말과 마찬가지로 열처리 시간동안 2223과 저온초전도상이 혼재하여 나타나고 Bi-free phase들도 비슷한 성장 양상을 보였다. 그림 4는 미세구조를 보여주는 주사 전자현미경 사진으로 (a)는 20시간, (b)는 115시간 열처리한 시편이다. 시간이 증가함에 따라 침상의 모양을 가지는 2223상이 증가하고 있다. 그림 4의 (a)에서는 주된 제2상이었던 14:24상이 그림 4의 (b)에서는 2:1상으로 바뀌었다. 14:24상은 하소 때 이미 형성되었다고 생각되는데, 14:24상은 열처리 시간이 증가하면서 계속 작아지고 근처에서 거의 사라진다. 50시간 이상부터는 2:1상이 나타나기

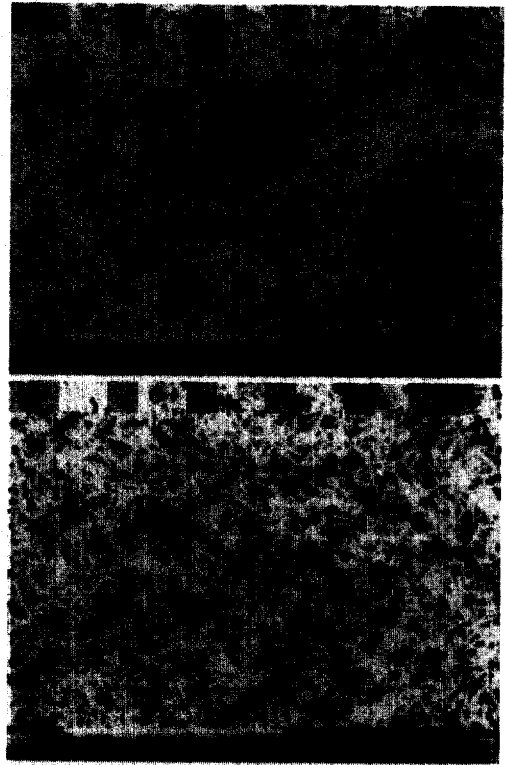


그림 4. 837°C에서 (a) 20시간과 (b) 115시간 열처리한 분무건조법 시편의 미세조직의 SEM 이미지.

Fig. 4. SEM micrographs showing the development of superconducting phase of spray drying specimen heat-treated at 837°C for (a) 20 h and (b) 115 h.

시작하여 200시간에서는 2:1상만이 관찰된다.

제2상과 초전도상의 분율 및 크기 변화, 공공의 변화 등을 정량적으로 측정하였다. 그림 5는 분무건조 분말을 사용하였을 때, 시간에 따른 초전도상, 공공, 제2상의 면적 분율변화를 보여준다. 2223상의 분율은 일정 기간의 열처리 시간이 지난 후에는 급격히 증가하고, 이때 공공과 2:1상의 분율은 증가하고, 2212상과 14:24상의 분율은 감소한다. 또한 14:24상은 고상반응법 분말에서는 200시간의 열처리 시간에서도 여전히 관찰되지만 분무건조법에서는 2223상의 증가와 동시에 거의 소멸되고 있다. 또 한 가지 특이한 점은 50시간 정도에서 2223상의 양이 포화되었다가 시간이 지남에 따라 오히려 감소하는 경향을 보인다는 점이다.

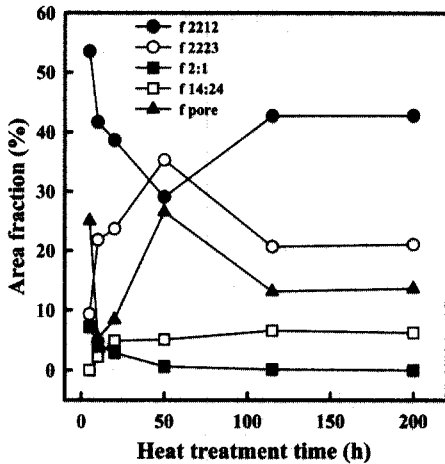


그림 5. 열처리 시간에 따른 제 2상과 초전도 상의 면적 분율의 변화. f는 면적 분율을 나타냄.

Fig. 5. Variation of area fraction of superconducting and second phases with heat-treatment time. The f denotes area fraction.

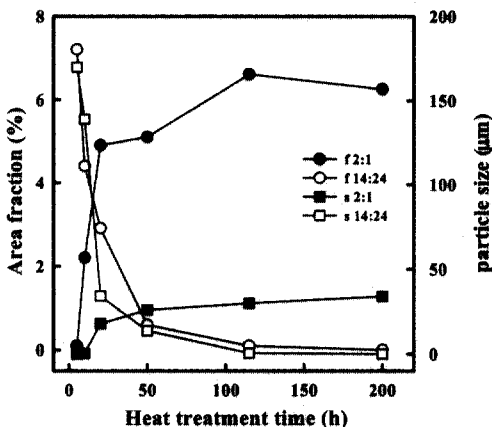


그림 6. 열처리 시간에 따른 제 2상의 크기 변화. s는 크기, f는 면적 분율을 나타냄.

Fig. 6. Variation of area fraction and particle size of second phases with heat-treatment time. The s denotes size and the f denotes area fraction.

그림 6은 제2상의 크기와 분율의 변화를 나타낸다. 14:24상은 시간이 지남에 따라 분율과 크기가 감소하고 있고, 2:1상은 점점 분율이 증가하면서 크기도 커지고 있다. 가장 긴 열처리 시간인 200 시간에서는 2:1상의 크기가 20 μm 이상이었다. 분무건조법 분말에서 나타나는 2:1상은 고상반응법 분말에서보다 큰 크기를 가졌다. 크기가 작은 제2상들은 초전도상 사이에 존재하면서 flux pinning center로 작용하는 결합들을 생성시켜 임계전류밀도를 향상시킬 수 있다. 반대로 큰 크기의 제2상들은 초전도 성질 및 기계적 특성을 나쁘게 만든다. 초기 분말의 입도가 작은 경우가 초전도상의 생성에 유리하다고 알려져 있는데 위 결과에 의하면 열처리 시간을 잘 조절하지 못하면 오히려 더 나쁜 결과가 발생할 수 있다는 것을 보여준다.

3.3 14:24상위에서의 초전도상의 성장

그림 7은 분무건조 분말을 사용하여 840°C에서 열처리한 시편의 후방산란 주사 전자현미경 사진이다. 그림 7의 (a)는 5시간 열처리한 시편으로 제2상은 대부분 14:24상이고 불규칙한 모양을 가지고 있다. 화살표로 나타낸 부분은 2212 막대상이 14:24상의 중간으로 자라는 특이한 모양을 가진다. 2212상은 14:24상과 거리가 떨어진 부분에서도 관찰되지만, 상대적으로 14:24상 근처에서 많은 양이 존재하였다. 14:24상과 2212상은 하소 단계에서 이미 생성되는데, 열처리시간이 증가함에 따라 전체 시편에서 2212상의 분율은 감소하지만, 14:24상 근처에서는 오히려 증가한다. 그림 7의 (b)는 20시간 열처리한 시편이다. 그림에서 명암의 차이와 조성 분석 결과로부터 2223상이 생성되고 있음을 알 수 있다. 14:24상을 관통한 상과 주위를 둘러싼 상에서 화살표로 표시한 짙은 색의 2223상을 관찰할 수 있었다. 반면, 14:24상으로부터 멀리 떨어진 곳에서는 아직도 2212상이 주된 상이었고 2223상은 거의 관찰되지 않았다. 열처리 시간이 증가하면, 2212상이 14:24상을 관통하는 모습이 점점 더 많이 나타난다. 여기에서는 대부분의 14:24상이 2212상으로 둘러싸여 있고, 또 내부에도 여러 개의 2212상이 관통하여 14:24상은 점점 크기가 작아지고 있다. 고상반응법 분말을 이용한 경우에도 14:24상이 작게 쪼개지는 현상과 2223상이 14:24상과 2212상 사이의 계면에서 형성되는 현상은 분무건조 분말을 사용한 경우와 동일하게 일어난다(그림 2 (b)).



그림 7. 분무건조법에 의해 제조된 분말을 이용하여 840°C에서 5시간 열처리한 시편의 14:24 부근의 초전도상의 변화를 SEM으로 관찰한 이미지 (a) 저배율 (b) 고배율.

Fig. 7. SEM micrographs showing the formation of superconducting phases near 14:24 phase at (a) low magnification and (b) high magnification. The specimen was heat-treated at 840°C for 5 h using spray drying powder.

2223상은 Bi-free phase인 14:24근처에 형성된 2212상과의 계면에서 우선적으로 성장하였다. 변태의 과정에서 2223가 아닌 2212가 먼저 성장하는 이유를 생각해 보았다. 14:24, 2:1, 1:1 등은 무한층 구리 산화물로 잘 알려져 있다. 이 상들은 기본 구조가 CuO층 사이에 양이온이 들어간 형태이다. 이 형태는 Bi계 초전도체의 기본 구조와 일치하며, Bi 초전도체와 거의 같은 형태의 격자 구조와 격자 상수를 갖는다[16].

Bi-free phase에 대한 연구[16]에 따르면 1:1 상의 경우 2212와는 0.86%의 격자 불일치도를 가지고, 2223와는 4.4%의 격자 불일치도를 가진다.

14:24상과 2212상의 계면 에너지가 적을 것이라고 예상할 수 있으므로 열역학적으로 안정한 2223상 대신 속도론적으로 유리한 2212가 먼저 성장할 가능성이 있다[17-19].

Wong-Ng 등[6]은 액상의 형성이 2223상의 핵생성에 가장 큰 영향을 미친다고 주장하였다. 그들은 그러한 주장 속에서 실제 핵생성이 액상형성에 도움을 받는다는 미세구조적인 증거는 제시하지 못하였다. 그림 7에서 나타나는 미세구조는 초전도상과 14:24상의 계면면적이 계속 증가하기 때문에 계면에너지 관점에서는 발생하기 어려운 형태이다. 따라서 두 상의 상간 계면에는 액상이 존재할 가능성이 매우 높다. 본 연구에서는 관찰되지 못하였지만, 앞으로 두 상간 계면에서 액상의 존재 여부를 밝히는 것은 중요한 의미를 가진다.

실제 은을 피복재로 사용하는 PIT 방법에서는 은이 초전도체로 확산되어서 액상형성 온도를 낮춤으로써 은 피복 근처에서만 액상이 존재할 수 있게 된다. 따라서 이런 경우에는 14:24상의 집합조직이 은 피복재를 따라서 형성되는 것이 보고되었다[20,21]. 이러한 경우 초전도 집합조직은 14:24상과 2223상의 방향관계에 의해서 쉽게 형성될 수 있다. 보통 PIT 방법에서 초전도 집합조직의 형성 원인으로서는 변형에너지나 상대적 계면에너지 차이가 제시되고 있다. 이전의 실험결과들[20,21]에서 2212상의 핵생성은 14:24상과 방향관계를 가졌고, 따라서 최종 초전도상의 집합조직은 14:24상의 집합조직 형성에 좌우되었다. 본 논문의 실험결과로부터 2223상의 집합조직도 역시 14:24상과 방향관계를 가질 수 있음을 보여준다. 따라서 변형에너지나 계면에너지 차이를 원인으로 주장한 이론들 보다는 초전도 핵생성에서부터 방향관계를 가진다는 점을 자세히 고찰할 필요성이 있다.

4. 결론

고상반응법과 분무건조법으로 제조된 Bi₂Sr₂Ca_{2.2}Cu₃O_x 분말을 이용하여 열처리 시간에 따른 초전도상과 제2상의 성장 거동을 살펴보았다. 시간에 지남에 따라 주된 제2상은 14:24상에서 2:1상으로 바뀌었다. 열처리 시간을 적절히 조절하면, 제2상의 분율과 크기를 줄일 수 있었지만, 여전히 10 μm 이상의 크기를 갖는 제2상이 나타났다. 특히, 반응성이 좋은 분무건조법 분말을 사용할 때, 오히려 200시간의 열처리 이후에는 20 μm 이상의 크기를

갖는 2:1상이 존재하였다.

열처리 도중에 없어지는 14:24상은 주위에 2212를 생성시키고 2212는 계속해서 열처리 시간이 길어짐에 따라 2223상으로 변태하였다. 14:24상의 주위에서 생성되는 2223상은 5시간의 짧은 시간에서도 나타나지만 14:24상에서 먼 거리에 있는 2212상은 열처리 시간이 길어짐에 따라 서서히 변태하였다. 이 결과에 의하면 초기 분말의 특성, 특히 하소 이후의 분말에서 14:24상의 양과 분포가 초전도상의 생성과 열처리 시간을 결정하게 된다. 짧은 열처리시간 안에 균일한 초전도 조직을 얻기 위해서는 Bi-free phase가 작고 균일하게 분포된 분말을 우선적으로 얻어야만 할 것이다.

초전도 선재의 응용을 위해서 필수적인 임계전류밀도의 향상을 위해서는 초전도 집합조직이 형성되는 원인에 대한 완전한 이해와 이를 조절할 수 있는 기술들이 필요하다. 본 논문의 실험결과는 2223상의 집합조직은 14:24상 등의 Bi-free phase가 모상이 되어 핵생성하여 형성된다는 것을 보여 주었다. 이때, 두 상의 구조적 유사성으로 동일한 결정방위를 가질 것으로 예상된다. 초전도 집합조직에 대한 이해를 위하여 초전도상과 Bi-free phase상의 관계에 대한 기초적인 연구가 필요하다.

감사의 글

이 논문은 2002년도 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2002-003-D00142)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

[1] P. Majewski, "Materials aspects of the high-temperature superconductors in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO-CuO}$ ", J. Mater. Res., Vol. 15, No. 4, p. 854, 2000.

[2] G. Grasso, F. Marti, A. S. Siri, and R. flukiger, "Development of Ag-sheathed Bi (2223) tapes with oriented filaments", Cryogenics, Vol. 39, p. 267, 1999.

[3] M. J. Kramer, L. Margulies, S. R. Arrasmith, K. W. Dennis, J.C. Lang, R.W. McCallum, and P. K. Gallagher, "Effects of oxygen partial pressure on the crystallization of amorphous Bi-Sr-Ca-Cu-O and Bi-Si-Ca-Cu-Ag", J. Mater. Res.,

Vol. 9, p. 1661, 1994.

[4] J. A. Parrell, Y. Feng, S. E. Dorris, and D. C. Larbalestier, "Controlled decomposition and reformation of the 2223 phase in Ag-clad $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ tapes and its influence on the microstructure and critical current density", J. Mater. Res., Vol. 11 p. 555, 1996.

[5] J. L. MacManus-Driscoll, P. C. Wang, J. C. Bravman, and R. B. Beyers, "Phase equilibria and melt processing of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{O}_{8-x}$ tapes at reduced oxygen partial pressures", Appl. Phys. Lett., Vol. 65, p. 2872, 1994.

[6] W. Wong-Ng, L. P. Cook, A. Kearsley, and W. Greenwood, "Primary phase field of the Pb-doped 2223 high-Tc superconductor in the (Bi, Pb)-Sr-Ca-Cu-O system", J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., Vol. 104, p. 277, 1999.

[7] F. H. Chen, H. S. Koo, and T. Y. Tseng, "Effect of Ca_2PbO_4 additions on the formation of the 110K phase in Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconducting ceramics", Appl. Phys. Lett., Vol. 58, p. 637, 1990.

[8] Y. S. Sung and E. E. Hellstrom, "A role of Ag in the reaction forming $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ from $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$ and CuO ", Abstracts of the 1992 Fall Meeting of the MRS (Abstract No. H6.48), Boston, MA, 1992

[9] Y. E. High, Y. Feng, Y. S. Sung, E. E. Hellstrom, and D. C. Larbalestier, "A study of the competitive reaction occurring during the treatment of silver-sheathed $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_{3.0}\text{O}_y$ aerosol spray pyrolysis powder", Physica C, Vol. 220, p. 81, 1994.

[10] 박용필, 황교영, 이준용, "(Bi-xPb_x)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y 소결체의 초전도 현상", 전기재료학회지, 4권, 3호, p. 201, 1991.

[11] 최성환, 최효상, 한태희, 황종선, 한병성, "확산법에 의한 Bi-2223 초전도상의 제조 및 성장기구에 관한 연구", 전기전자재료학회지, 7권, 4호, p. 281, 1994.

[12] 박용필, 이성우, 이준용, "소결 후 열처리 조건이 Bi(Pb)SrCaCuO계 초전도 특성에 미치는 영향", 전기전자재료학회지, 4권, 4호, p.

- 293, 1991.
- [13] J. S. Luo, N. Merchant, E. J. Escorcía-Aparicio, V. A. Maroni, B. S. Tani, W. L. Carter, and G. N. Riley Jr., "Composition and microstructural evolution of non-superconducting phases in siver-clad $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Composite conductors", J. Mater. Res., Vol. 9, p. 3059, 1994.
- [14] S. C. Kwon, H. G. Lee, B. T. Ahn, and S. W. Nam, "A formation mechanism of Bi-2223 by mixing intermediate compounds in the Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O system", Supercond. Sci. Technol., Vol. 7, p. 552, 1995.
- [15] I. V. Zakharchenko, L. Wang, J. H. Xu, A. M. Grishin, U. Balachandran, M. Muhammed, and K. V. Rao, "Nanosized powder-in-tube for fast continuous Bi-2223 tape fabrication. percolation mechanism for high JC", The 4th Annual Russia-Ukraine-German Meeting on HTSC, Moscow, T. 945, 1993.
- [16] T. Siegrist, S. M. Zahurak, D. W. Murphy, and R. S. Roth, "The parent structure of the layered high-temperature superconductors", Nature, Vol. 334, p. 231, 1988.
- [17] C. Mao, L. Zhou, X. Wu, and X. Sun, "Rapid one-powder process to synthesize phase assemblage composed of $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$, Ca_2CuO_3 and CuO ", Physica C, Vol. 303, p. 28, 1998.
- [18] S. E. Dorris, B. C. Prorok, M. T. Lanagan, S. Sinha, and R. B. Poeppel, "Synthesis of highly pure bismuth-2223 by a two-powder process", Physica C, Vol. 212, p. 66, 1993.
- [19] P. Strobel and V. Pankov, "The synthesis of $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (2223) by the diffusion-couple technique", Supercond. Sci. Technol., Vol. 7, p. 913, 1994.
- [20] D. C. Shin and S. -J. L. Kang, "Nucleation and texture formation of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ grains on $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_x$ plates in the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ /Ag system", Physica C, Vol. 336, p. 227, 2000.
- [21] D. C. Shin, H. S. Chung, and S. -J. L. Kang, "Dendrite formation in the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ -Ag system: reactions between Ag and oxide melt", Physica C, Vol. 340, p. 141, 2000.