

고온 흡불이 초전도체, $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 그 구조와 물성

유 한 일

(서울대 공대 무기재료공학과 조교수)

1. 서 론

지금 흡불이* 하나가 인류의 미래를 바꿀려하고있다. 그것은 바로 휴스턴 대학의 Chu 교수가 임계온도 92K의 초전도체를 발견했다는 1987년 2월 16일 미국 과학재단(National Science Foundation)의 발표¹⁾로 이세상에 알려지게 된 고온 흡불이 초전도 재료(High Temperature Ceramic Superconductor)이다. 이로 말미암아 4°K 이하의 극저온 별천지에서만 가능할 것으로 여겨왔던 꿈의 초전도 재료가 드디어 액체질소 온도(77K)를 훌쩍 뛰어넘어 우리 가까이로 성큼 다가온 것이다.

Chu 교수가 처음으로 합성하여 $T_c = 92K$ 에서 초전도 전이를 관찰하였던 재료는 그 겉보기 화학조성이 $Y_{1.2}Ba_{0.8}CaO_{4-y}$ 로서 풀빛깔을 띠는 상 "green phase"와 검은 빛깔을 띠는 "black phase"로 이루어져 있었다²⁾. 곧이어 $T_c \sim 90K$ 부근에서 초전도 전이를 하는 상은 바로 검은 빛깔을 띠는 상으로서 그 화학조성이 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 이고, 풀빛깔을 띠는 상은 초전도체가 되지 않고 반도체 성을 나타내는데 화학조성은 Y_2BaCuO_5 라는 것이 밝혀졌다.^{3)~7)}

이 고온 초전도체 흡불이 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 를 만드는 방법을 보면 가장 많이 사용되고 또 가장 평이한 방법이 전통적인 흡불이 제조법이다⁸⁾. 즉, 원료분말을 적당한 비율로 잘 섞고 성형하여 하소와 소결을 거쳐서 흡불이덩이를 만드는 것이다. 일례로 한 문헌⁹⁾에 소개

된 고온 초전도 흡불이를 만드는 과정을 보면, 거리가루이를테면 Y_2O_3 , $BaCO_3$, Cu_2O 등을 적당한 몰 비가 되도록 칭량하여 잘 섞은 다음 950°C 공기중에서 하루 정도 하소(calcination)한 후 잘 부수고 갈아서 성형하고 소결(sintering)을 하는데 산소를 흘리면서 950°C에서 16시간정도 한다. 그런다음 산소를 흘리면서 천천히 식히거나 노냉(furnace-cooled)을 하면 임계 온도가 90K 정도가 되는 검은 빛깔의 초전도 흡불이를 얻을 수 있다는 것이다. 경우에 따라서는 소결 후 식히기 전에 따로 열처리(annealing)를 하기도 한다. 그런데 많은 문헌들이 소결후의 열처리과정이나 냉각과정의 중요성을 강조하고 있음을 본다^{9)~14)}. 잘 식히고 못식히고에 따라 초전도체가 되기도 하고 안되기도 하는데 한 예를 보면 그림 1과 같다. 이 경우 950°C에서 16시간 동안 소결한 123시편을 급냉하면(guened) 초전도체는 커녕 오히려 반도체 내지는 심지어 부도체가 되고, 공기중에서 식히니(air cooled) 초전도 전이의 시작은 90K 부근에서 하기는 하되 50K 부근에 이르러서야 저항이 완전히 영(0)이 된다. 그러나 산소를 흘려 주면서 노냉을 한것(furnace cooled)을 보면 90K 부근에서 저항이 완전히 없어진다. 소결후 열처리의 효과 및 냉각 효과의 다른 한 예를 보면 그림 2와 같다. 920°C에서 10시간 동안 산소분위기에서 소결한 123 시편을 열처리 하는 분위기와 온도에 따라 그리고 식히는 방법에 따라 초전도 전이가 어떻게 달라지는 가를 극적으로 보여준다. 하소와 소결과정을

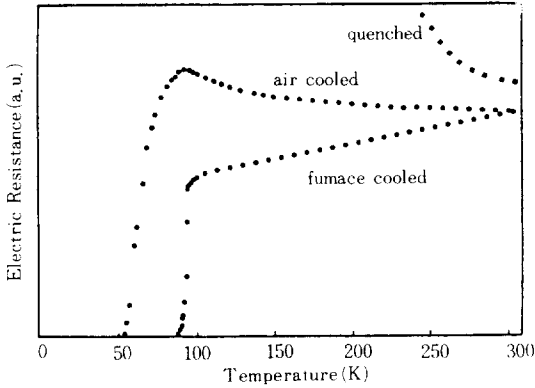


그림 1. 소결후 식히는 방법이 흠불이 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 의 초전도 전이에 미치는 영향. 시편은 950℃ 공기중에서 16시간 동안 소결한 것임(참고문헌 9에서 인용).

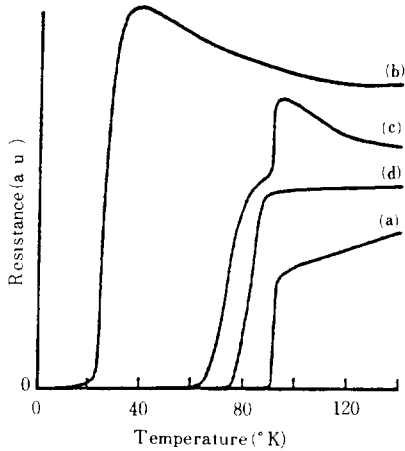


그림 2. 열처리 조건 및 냉각이 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 의 초전도 전이에 미치는 영향. 시편을 산소를 흘리면서 920℃에서 10시간 소결한 후 a) 산소를 흘리면서 25℃까지 천천히 식혔을 때, b) 500℃ He 분위기에서 6시간 열처리하였을 때, c) 산소 6기압 하 670℃에서 18시간 열처리 하였을 때, d) 산소 분위기 600℃에서 액체질소로 급냉하였을 때. (참고문헌 13에서 인용)

거쳐 만들어진 같은 123 화합물도 열처리나 냉각방법에 따라 초전도 특성이 신기하게도 달라지기 때문일까, 고온 초전도체가 발견된 직후에 나온 논문들을 보면 이 과정을 분명하게 기술하지 않거나 모호하게 얼버무린

것들이 없지 않다. 이를테면 “산소를 흘리면서 노냉”이라는 표현도 그렇다. 사용하는 소결로 마다 thermal mass 가 다를 터인데 얼마나 빨리(또는 천천히)식혔다는 말이며 산소는 또 얼마나 많이 흘렸다는 말인가? 전통적인 흠불이 제조기법으로 이 초전도체를 만드는데 있어서 소결과정후의 결정적인 실험변수를 찾아보면 첫째 열처리 온도(T), 둘째 열처리 및 냉각시 시편주위의 분위기, 열역학적으로 정확히 말하여 산소 분압(P_{O_2}), 그리고 마지막으로 냉각 속도(\dot{T})임을 알 수 있다. 이들 변수들의 조합에 따라 우리의 시편 123는 초전도체가 되기도 하고 돌이 되기도 하는데 어떻게 그리되는 것일까? 본고에서는 이들 실험변수(T, P_{O_2} , \dot{T})가 초전도 전이에 어떻게 영향을 끼치는가에 대하여 구조와 물성을 관련지우는 재료과학적 측면에서 살펴보고자 한다. 이를 위하여 우선 Y-Ba-Cu-O계에서 초전도체가 되기 위한 화학 조성 및 결정 구조상의 필요조건을 살펴보고, 주어진 양이온 조성 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 에 있어서 초전도 전이에 결정적인 역할을 하는 산소 음이온의 함량(x) 조절에 대하여 열역학 및 동력학(Kinetics)적 측면에서 논의한다.

본고의 내용은 1987년 11월말 현재까지 글쓴이가 얻을 수 있었던 지극히 제한된 수의 preprint, 또는 잡지에 발표된 논문과 10월 하순 하와이에서 개최된 제 172차 미국전기화학회에서 보고된 고온 초전도체에 관한 연구결과를 바탕으로 하였음을 밝혀둔다.

2. 고온 초전도체의 화학적 조성 및 상평형

90K 부근에서 초전도전이를 하는 Y-Ba-Cu-O계의 고온 흠불이 초전도체는 양이온들의 조성비가 Y-Ba-Cu=1 : 2 : 3인 단상 화합물로서 그 격자 분자식이 $YBa_2Cu_3O_x$ 이다²¹⁻²⁷. 그래서 이것을 통상 123 화합물이라 부른다. 빛깔이 검기 때문에 일찌기 black phase로 불리워졌다²⁷. 지금까지 알려진 바로는 이 사성분계에서 YBa_2Cu_3O 이외에 다른 어떤 단일상 화합물이나 이들의 혼합물도 초전도체가 되는 것은 없다. 이따금씩 이계에서 90K보다도 전이 온도가 훨씬 높은 어떤 상(phase)이 발견되었다는 소문이 바람처럼 돌기도 하나 Cava에 의하면²⁹, 모두가 믿을게 못 되는 “garbage effect”라는 것이다.

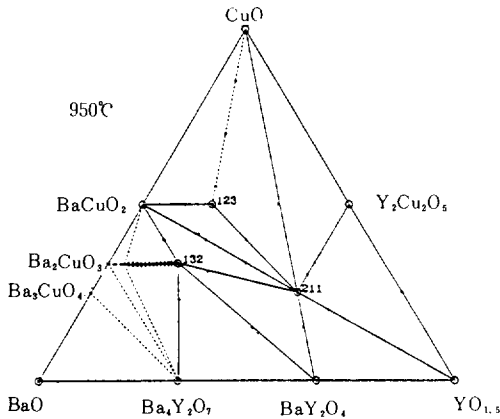
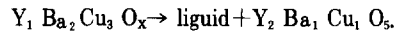


그림 3. 950°C 때 의사 삼성분계 Y_2O_3 -BaO-CuO의 공존상 영역. 123, 211, 132 등으로 나타낸 점들은 각각 조성 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$, $Y_2Ba_1Cu_1O_5$, $Y_1Ba_3Cu_2O_x$ 을 표시한다.(참고문헌 15에서 인용)

이 123 화합물은 공기중에서 930°C 이하에서는 $BaCuO_2$, CaO , Y_2BaCuO_5 등과 공존할 수 있다. (그러나 950°C 이상이 되면 부분용융으로 말미암아 CuO 와는 공존하지 못한다)¹⁵⁾. 따라서 평균조성이 그림 3에서 $BaCuO_2$ - CuO - Y_2BaCuO_5 를 꼭지점으로 하는 삼각형(compatibility triangle) 안에 위치 하거나 하면, 초전도체가 될 수 있는 123을 하나의 평형상(equilibrium phase)으로 반드시 포함하게 된다. Wu와 Chu²⁾가 처음으로 합성하였던 홑불이 고온 초전도체 $Y_{1.2}Ba_{0.8}CuO_{4-y}$ 는 그림 3의 123 조성점과 211 조성점 사이의 연결선 위에서 211 조성점으로부터 약 1/3 쪽 되는 곳에 해당한다. 그러나 그들이 합성하여 세상을 떠들석하게 하였던 그 고온초전도체는 기실 알고 보면 약 30%만이 초전도체인 123 화합물이었고, 나머지는 “green phase” Y_2BaCuO_5 였던 것이다. 일찌기 Bednorz와 Muller¹⁶⁾가 L_a - B_a - Cu - O 계가 $T_c \sim 30K$ 부근에서 초전도 전이를 한다는 징후를 보고한 이래 이계에서 초전도 전이를 하는 상은 단일상 화합물 $La_{2-x}Ba_xCuO_{4-y}$ 라는 것이 동경대학 연구진^{17) 18)}에 의하여 알려져 있었다. Chu와 Wu²⁾는 L_a 를 Y 로 치환한 조성 $Y_{1.2}Ba_{0.8}CuO_{4-y}$ 에서 초전도성을 탐색하던 중 $\sim 90K$ 에서 초전도 전이를 하는 것을 발견하게 되었던 것이다. 이들이 운이 좋았던 것이, 만약 이 걸보기 조성이 그림 3에서 보듯이 211 조성점 아래쪽으로 조금만 더 벗어 났었던 들 고온 초전도

체 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 는 영원히 우리 앞에 모습을 드러내지 않았을른 지도 모를 일이다.

이 123 화합물은 incongruent melting*을 하여, 공기중에서는 약 1000°C 부근에서 (Takegawa와 Iyi¹⁹⁾는 $\sim 980^\circ C$ 로, Roth등²⁰⁾은 $\sim 1010^\circ C$ 로, Gallagher²¹⁾는 $1015^\circ C$ 로 각각 보고 하고 있다), 산소 분위기($P_{O_2}=1atm$)에서는 $1035^\circ C$ ²²⁾ $\sim 1050^\circ C$ ⁵⁾ 부근에서 용융체와 green phase인 211상으로 나뉘어 지는 것으로 알려져 있다. 즉



그러나 950°C 약간 위에서 $BaCuO_2$, CuO , Y_2BaCuO_5 등으로 분해한다는 보고도 있다²²⁾.

양이온의 조성비가 $Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3$ 이라 하더라도 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 가 반드시 $T_c \sim 90K$ 의 고온 초전도체가 되는 것은 아니다. 네번째의 성분인 산소음이온의 함량에 따라 초전도체가 되기도 하고 반도체 또는 절연체가 되기도 한다. 따라서 양이온의 조성비 $1 : 2 : 3$ 은 단일상의 고온 초전도체가 되기 위한 조성상의 필요조건이 되는 것이다. 즉 단일상의 고온 초전도체를 합성하기 위해서는 원료물질, 이를테면, Y_2O_3 , BaO , CaO 를 섞되 양이온들의 함량비(이것을 molecularity라 한다.) $1 : 2 : 3$ 이 우선 만족되어야만 하는 것이다.

실제 양이온의 조성비가 이 필요조건을 만족하는 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 화합물이 단일상으로 존재하는 산소분압의 범위는 온도에 따라 다르지만 매우 제한되어 있다. 여기에서 산소분압은 주어진 양이온의 조성과 온도에서 산소의 함량 x (이를 nonstoichiometry라 한다.)를 결정하는 열역학적 변수이다. 최근 Coulometric titration법으로 측정된 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 단일상의 하한을 보면^{23) 24)}, $850^\circ C$ 때 $P_{O_2} = 10^{-3}$ 기압, $600^\circ C$ 때 $P_{O_2} = 6.8 \times 10^{-6}$ 기압 정도이다. 즉 $850^\circ C$ 때 123 주위의 산소 분압이 10^{-6} 기압보다 낮으면 이 123 화합물은 열역학적으로 불안정하여져서 단일상으로 존재하지 못하고 여러 종류의 상(Y_2BaCuO_5 , Cu_2O , $BaCuO_2$)으로 분해되고 마는 것이다. 산소의 함량까지 고려한 사성분계의 상평형을 그림 4에 보였다. 양이온 만의 조성으로 나타낸 그림 3에서 123가 속한 공존상 세모(즉 CuO - $BaCuO_2$ - Y_2BaCuO_5 의 compatibility triangle)위에 산소의 함량을 나타내기 위해 산소에 해당하는 꼭지점을 첨가하여 비뿔어진 사면체 꼴을 하고 있다. 이 그림에 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 의 가능한 산소

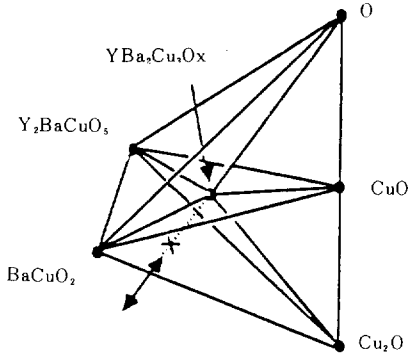
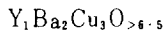


그림 4. 850°C에 해당하는 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 주위의 3차원 4성분계(Y-Ba-Cu-O) 상평형도. 굵은 선은 공존상간의 tie line이고, 점선부분이 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 의 존재영역 $6 < x < 7$ 을 나타낸다. (참고 문헌 23에서 인용)

함량의 범위 x 를 점선으로 나타내었다. 지금까지 알려진 바^{5), 25), 26), 27)}로는 123 화합물의 단일상 영역은 $6 \leq x \leq 7$ 이다. 그러나 이 산소함량의 전 범위에 걸쳐서 123가 고온 초전도체로 되는 것은 아니다. 주어진 양 이온의 조성 1 : 2 : 3에 있어서 $T_c \sim 90K$ 의 초전도체가 될 수 있는 것은 $x > 6.5$ 일 때이다.^{25), 27)} 그외의 영역에서는 123 화합물은 90K 훨씬 아래에서도 초전도 전이를 하지 않고, 오히려 반도체와 같은 특성을 나타낸다고 일반적으로 믿고 있으나, 60K 부근에서 초전도 전이를 한다는 보고^{12), 29), 33), 34)}도 있다. 그러므로 Y-Ba-Cu-O 계에서 $T_c \sim 90K$ 의 단일상의 고온 흡불이 초전도체가 되기 위한 조성상의 필요하고도 충분한 조건은 molecularity가 1:2:3이고 산소 함량이 $6.5 < x \leq 7$ 즉



가 된다. 그러면 이 조성상의 조건이 결정 구조와는 어떤 관계에 있는 것일까?

3. 고온 초전도체의 결정구조

90K 부근에서 초전도 전이를 하는 123 화합물의 결정학적 구조는 중성자회절 분석에 의해서 자세히 알려져 있는데^{13), 27), 30)-32)}, 공간군 Pmmm에 속하는 orthorhombic

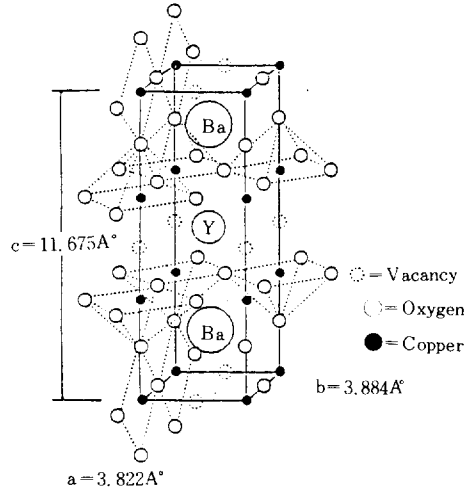


그림 5. $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ 의 이상적인 결정구조. 구리와 산소로 이루어진 사각형 피라미드와 평면사각형으로 된 골은 사슬이 점선으로 나타나 있다. (참고문헌 13에서 인용)

구조이다. 그 이상적인 모양을 그림 5에 보였다. 전체적인 모양은 perovskite 단위격자(ABO_3)가 세개 포개어져 있는 꼴인데, A에 해당하는 Ba와 Y 이온이 Ba/Y/Ba/Ba/Y/Ba 순으로 배열되어 있어서 이 단위격자의 c축 길이가 다른 축의 약 3배가 되는 것이다. 즉 $BaCuO_3$ - $YCuO_3$ - $BaCuO_3$ 단위가 반복되는 구조이다. 그래서 처음에는 이 단위격자에 해당하는 격자 분자식을 이상적인 Perovskite 구조라면 산소 이온의 자리가 도합 9개가 있으므로 $YBa_2Cu_3O_{9-x}$ 로 쓰기도 하였다. 그러나 여기에서 특이한 점은 $YCuO_3$ 에 해당하는 면의 Y 면에는 산소이온이 하나도 없고, 바탕면(ab면)의 (1/2, 0, 0)에 해당하는 위치에도 산소가 있지 않다는 것이다. 후에 자세히 설명하겠지만, 이상적인 perovskite 구조라면 결정학적으로 동등할 산소 이온 자리 (1/2, 0, 0)와 (0, 1/2, 0)가 이 경우에는 동등하지가 않다. 바로 이 산소 빈자리의 정렬로 인하여 바탕면의 양변길이가 달라져서 단위격자의 전체 모양이 orthorhombic으로 된 것이다. 따라서 격자 전체의 모양은 산소결함이 있는 Perovskite 문치 세개가 차례로 포개어져 있는 것과 같다. 즉 $BaCuO_{2.5}/YCuO_2/BaCuO_{2.5}$. 이러한 연유로 이 구조를 층상 산소결함 perovskite 구조라고도 부르며 이 구조에 해당하는 이상적인 격자분자를 YBa_2Cu_3

O₇로 쓴다.

Cu 이온은 결정학적으로 동등하지 않은 두개의 자리 (그림 6 또는 7의 Cu1과 Cu2)에 위치한다. 그 하나는 Y면과 Ba면 사이에 있는 산소(O2)에 개와 Ba면에도 산소(O3) 하나로 이루어지는 도형의 안자리(Cu2)로서 그 도형의 꼴이 밀면이 사각형인 피라미드(square pyramid)와 같아서 사면 피라미드 꼴 안자리 (square pyramidal site)라고 부르는 곳이다. 다른 하나(Cu1)는 단위격자의 바탕면(z=0) 각 구석에 있는데 그림 5에서 보는 것과 같이 Ba 면상의 산소(O4)와 바탕면의 산소(O1)로 이루어지는 사각형의 안자리가 된다. 이것을 네모꼴 안자리(square planar site)라 부른다. 이 구조의 이해를 돕기 위하여 Cu 이온을 ABO₃ 격자의 체심에 놓고 그린 단위격자의 모양을 그림 6에 보였다. Cu이온과 주위의 산소 이온들의 배열이 더욱 분명하게 보일 것이다.

그림 5에서 보면 Y면의 산소이온들이 모두 빠져 있기 때문에 Y아래와 윗쪽에 있는 산소이온들이 전기적 힘의 형평상 Y쪽으로 쏠려서 실제의 격자 모양은 그림 7과 같다. 중성자 회절분석으로 결정한 각 이온들의 격자내 실제위치와 그곳의 이온수를 표1에 실었다. Y이온

표 1. 623℃에서 Orthorhombic Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x}의 원자 위치와 점유율. 공간군 Pmmm: a=3.859(1)Å, b=3.9195(1) Å, C=11.8431(5)Å. (참고문헌 27에서 인용)

Atom	x	y	z	Occupancy
Y	0.5	0.5	0.5	1
Ba	0.5	0.5	0.1895(3)	2
Cu1	0.0	0.0	0.0000	1
Cu2	0.0	0.0	0.3574(3)	2
O1	0.0	0.5	0.0	0.65(2)
O2	0.5	0.0	0.3767(4)	2
O3	0.0	0.5	0.3804(5)	2
O4	0.0	0.0	0.1542(5)	2
O5	0.5	0.0	0.0	0.06(2)

아래 위로 Ba이온, O이온(O2, O3), Cu이온(Cu2)들이 그림 5에서와 같이 이상적인 위치 z=1/6, 1/3, 1/3로부터 각각 Y쪽으로 쏠려 있음을 정량적으로 확인해 볼 수가 있다. O2로 표시된 산소 이온이 Cu2이온보다 Y이온 쪽으로 훨씬 더 많이 쏠려 있기 때문에 Cu2와 O2로 이루어

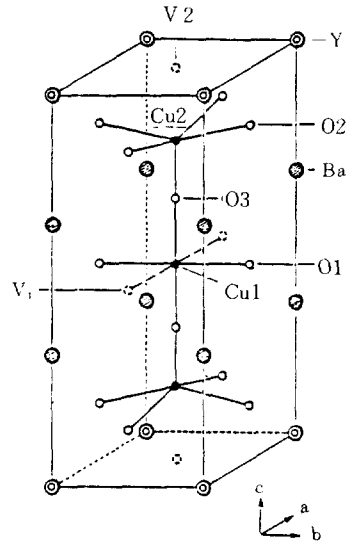


그림 6. Cu이온을 체심의 위치로 하여 다시 그린 Y₁Ba₂Cu₃O₇의 결정구조. Cu2이온과 O2이온으로 된 중심이 움푹한 CuO₂면과 Cu1과 O1, O3 이온으로 된 사각형을 그림 5에서 점선으로 나타낸 도형과 비교해 보라.(참고 문헌 22에서 인용)

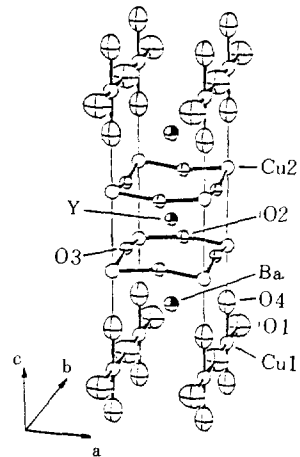


그림 7. 중성자 회절분석법으로 결정한 Y₁Ba₂Cu₃O₇의 실제구조(Pmmm, Orthorhombic). 그림 5와 비교해 보라.(참고문헌 27에서 인용).

지는 Cu O₂ 면은 평면이 아니고 중간 (Cu2)이 움푹 들어간 모양을 하고 있어서 이것을 "dimpled CuO₂ layer"라 한다³⁰. 그림 6은 각 이온들의 실제 위치를 고려하여

그린것이어서, "중심이 움푹한 CuO_2 층"이 자세히 나타나 있다. 이 움푹한 CuO_2 층은 Cu1과 O1, O3로 이루어진 bc면상의 평면 사각형 CuO_3 로 연결되어있다. 이 사각형은 b축 방향으로 죽 연결되어 있어서 꼭 판자담을 쳐둔 형국이다. 그래서 이것을 "fence like square-planar CuO_3 chain"이라 부르기도 한다³⁰.

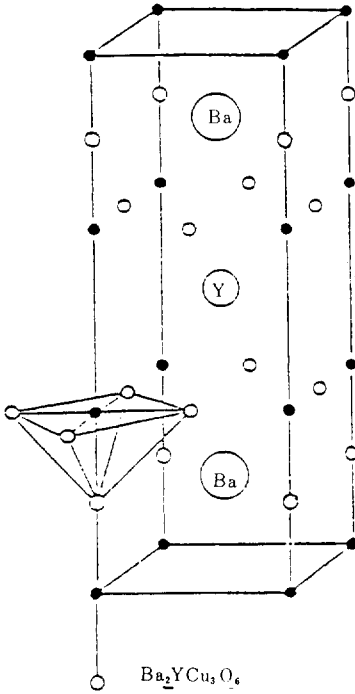


그림 8. $Y_1Ba_2Cu_3O_6$ 의 이상적인 결정구조(tetragonal). 바탕면에 산소가 하나도 없어서 그림 5에서 보이던 CuO_3 의 평면사각형 끝은 사슬이 보이지 않는다. (참고문헌 25에서 인용)

같은 1:2:3 조성이면서도 고온 초전도체가 되지 않고 오히려 반도체 특성을 나타내는 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 의 결정구조는 그림 8과 같다. $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ 의 구조(그림 5)에서 ab 바탕면에 있던 산소가 보이지 않는다. 따라서 이상적인 격자 분자식은 $Y_1Ba_2Cu_3O_6$ 가 되고, orthorhombic 구조에서 산소가 있던 자리(0, 1/2, 0)나 없던 자리(1/2, 0, 0)나 결정학적으로 동등해져서 결정학적 구조는 tetragonal이 된다. 이 tetragonal 단위 격자내의 이온들의 실제 위치와 그 자리를 차지하고 있는 수를 보면 표2와 같다.

고온 초전도체가 되는 orthorhombic 구조(그림 5)와

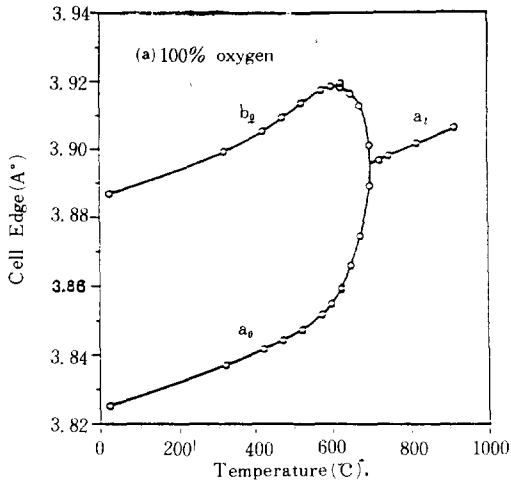
표 2. 818°C에서 tetragonal $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 의 원자 위치와 점유율. 공간군 P4/mmm; a=b=3.9018(1) Å, c=11.9403(5) Å. (참고문헌 27에서 인용)

Atom	x	y	z	Occupancy
Y	0.5	0.5	0.5	1
Ba	0.5	0.5	0.1914(3)	2
Cu1	0.0	0.0	0.00	1
Cu2	0.0	0.0	0.3590(3)	2
O1	0.5	0.0	0.0	0.42(3)
O2	0.5	0.0	0.3792(2)	4
O4	0.0	0.0	0.1508(5)	2

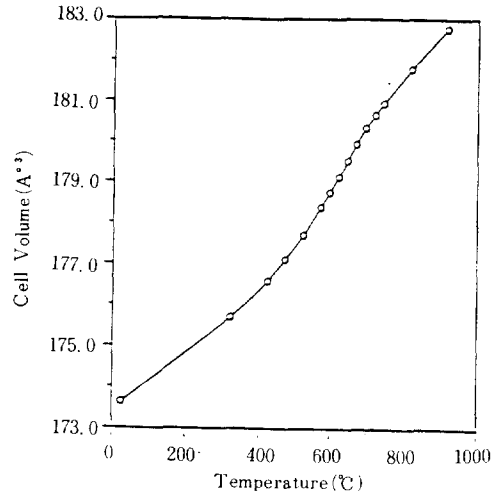
반도체인 것으로 알려진 tetragonal 구조(그림 8)를 비교하여 보면 가운데가 움푹한 CuO_2 층은 그대로 있는데 그 판자담 같은 CuO_3 사슬이 그림 8에서는 보이지 않는다. 즉 b축 방향으로 보이던 Cu-O-Cu-O의 사슬이 없어진 것이다. 따라서 90K 부근에서 초전도 전이를 하는 고온 기구가 판자담 같은 CuO_3 사슬과 어떤 밀접한 관계에 있을 것임은 쉽게 짐작할 수가 있다. 그 정량적인 규명은 현재 물리학자들의 숙제로 남아있다. 그러나 tetragonal 구조에서도 $T_c \sim 60K$ 부근에서 초전도 전이를 한다는 보고^{12) 29) 33) 34)}가 있어서 실제 초전도가 CuO_3 의 끝은 사슬 때문에 일어나는 것인지 가운데가 움푹한 CuO_2 면 때문에 일어나는 것인지 아니면 양쪽다인지 확실치 않다. 추측컨대 $T_c \sim 90K$ 의 전이는 CuO_3 의 끝은 사슬과 관계되고 $T_c \sim 60K$ 의 전이는 CuO_2 층과 무관하지 않을 것이다.

4. Orthorhombic-Tetragonal 구조간의 전이

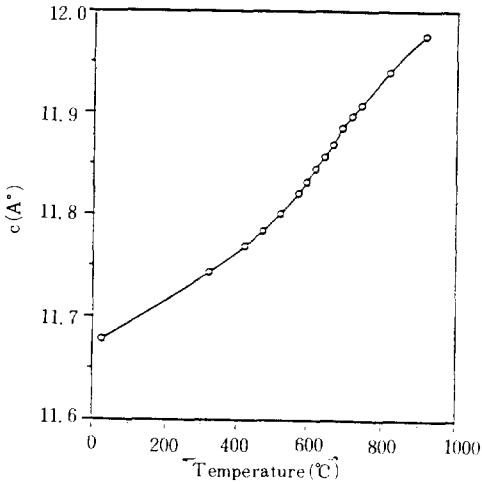
$T_c \sim 90K$ 부근에서 초전도 전이를 하는 orthorhombic 구조의 $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ 를 일정한 산소분압 하에서 가열하면 어떤 특정온도에서 tetragonal 구조로 그 결정구조가 바뀐다. 이 구조 전이 온도는 산소 분압에 따라 다른데 Jorgensen 등²⁷⁾에 의하면 산소분압 1 기압하에서는 약 700°C, 공기중($P_{O_2} = 0.21 \text{ atm}$)에서는 약 670°C, $P_{O_2} = 0.02 \text{ atm}$ 에서는 약 630°C, O'Bryan과 Gallagher³⁵⁾에 의하면 이들 산소 분압에 대하여 각각 686°C, 637°C, 587°C로 보고 되어 있다. 일정한 산소분압에서 온도에 따라 결정 상수가 변화 하면서 구조전이를 하는 것을 보면



(a)



(c)



(b)

그림 9. 일정한 산소분압하에서 고온초전도체 $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.8}$ 의 온도에 따른 결정상수의 변화:
 a) a축과 b축의 변화, b) c축의 변화, c) 단위 격자 부피의 변화. (참고문헌 27에서 인용)

그림 9와 같다. 이것은 중성자 회절 분석법에 의하여 각 결정상수를 산소 1기압 하에서 in-situ 결정한 것인데²⁷⁾ orthorhombic의 a축(그림 9(a)에서 a_0)과 b축(그림 9(a)에서 b_0)은 온도에 따라 단조 증가하다가 600°C 부근을 지나면서 부터 b축은 급격히 감소하고 a축은 급격히 증가하여 약 700°C에서 $a=b=a_1$ 가 되어 tetragonal이 됨을 알 수 있다. 한편 c축은 700°C에서 곡률이 바뀌는 듯 하나 전체적으로는 단조롭게 증가를 한다(그림

9(b)). 단위격자의 부피를 보면(그림 9(c)) c축의 변화와 마찬가지로 단조 증가를 하며 700°C를 지나면서도 별다른 이상현상은 보이지 않는다. 그러나 전이 할 때 약 2.1%에 해당하는 불연속적 부피증가가 수반된다는 보고³⁰⁾도 있어서 이계의 orthorhombic-tetragonal간의 전이가 물이 얼거나 끓는 것과 같은 1차 전이(first-order transition)인지, 상자성-강자성 간의 전이와 같은 2차전이(second-order transition)내지는 더 복잡한 전이인지 그 기구는 아직 확실치 않다.

그림 9(a)에서 보면 orthorhombic구조가 안정한 700°C 이하에서 결정학적으로 다른 두 종류의 orthorhombic구조가 있음을 알 수 있다. 하나는 600°C 이하에 해당하는 것으로서 $a < b = c/3$ 이 되는 것이고 다른 하나는 600°C에서 700°C 사이에 해당하는 것으로서 $a < b < c/3$ 가 되는 orthorhombic구조이다. Chen등³⁶⁾은 뒤엣것($a < b < c/3$)은 초전도 전이를 하지 않고 앞엣것($a < b = c/3$)만 ~90K 부근에서 초전도 전이를 한다는 흥미로운 보고를 하고 있다.

Orthorhombic에서 tetragonal로 전이를 하는 과정을 중성자 회절분석결과²⁷⁾로부터 살펴보면 그림 10과 같다. Orthorhombic구조에서는 그림 5 또는 7에서 보는 바와 같이 바탕면의 (0, 1/2, 0)자리와 (1/2, 0, 0)자리는 결정학적으로 다른자리이나(즉 산소이온의 점유율이 각각 ~1과 ~0), tetragonal이 되면 이들 두자리는 동등하여져서 그 점유율이 같아지게 되는 것이다. 온도가 실온으로부터 증가하여 400°C부근을 지나면서 (0, 1/2, 0)자리의 점유율은 감소하고, (1/2, 0, 0)자리의 점유율이

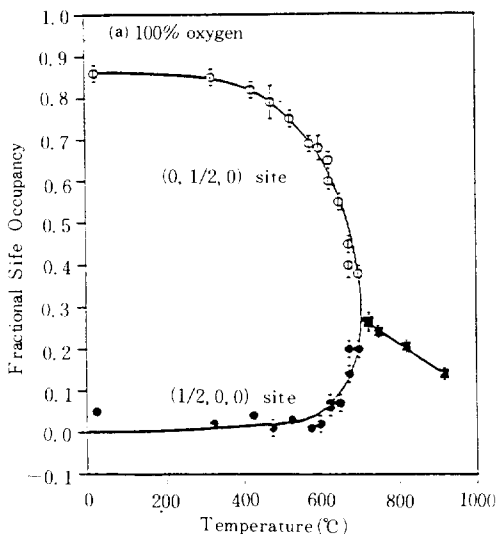


그림 10. $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 단위격자의 바탕면에 있는 산소이온자리(0, 1/2, 0)와 빈자리(1/2, 0, 0)의 온도에 따른 이온 점유율. 그림 9(a)와 비교해 보라.(참고문헌 27에서 인용)

증가하여 700°C에서 이들 두자리의 산소이온에 의한 점유율이 약 0.26으로 같이짐을 볼 수 있다.

이러한 결정학적 구조의 전이는 산소의 함량변화 즉 oxygen nonstoichiometry에 의하여 일어난다.³⁵⁾ 즉 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 의 산소함량 x 가 그 안정영역인 7에서 6까지 연속적으로 바뀌면서 orthorhombic에서 tetragonal로 결정구조가 변화하는 것이다. 따라서 적절한 격자분자식은 산소의 함량을 고려하여 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 가 된다. 산소 분압이 일정한 분위기에서 123를 가열하면 산소함량 x 는 온도에 따라 단조 감소한다. 실온에서 $x=6.9$ (또는 $\delta=0.1$)인 고온초전도체를 가열하면서 산소함량을 측정 한 일례가 그림11이다. 온도가 올라가면서 산소의 함량이 $x\sim 6$ 정도까지 감소하는 것을 볼 수 있다.

그림 9(a)에서 보는 전이온도($\sim 700K$) 및 그외의 산소분압에 해당하는 전이온도에서의 산소의 함량을 보면 공교롭게도 $x=6.5$ ²⁷⁾가 된다(Gallagher 등²⁰⁾ ³⁵⁾은 이 전이가 일어나는 때의 산소함량을 $x=6.63$ 이라고 보고하면서도 아타카울 정도로 6.5에 가깝다고 언급한 바 있다.) 여기서 공교롭다함은 $x=6.5$ 이면 Cu이온의 결보기원자가 정확하게 +2가 됨을 두고 하는 말이다. $x>6.5$ 이면 Cu이온의 평균원자가가 +2보다 커서 Cu^{2+} 이외에 Cu^{3+} 가 있는 것과 같고($YBaCu^{2+}_{2-2\delta}Cu^{3+}_{1-2\delta}O_{7-\delta}$), $x<6.5$

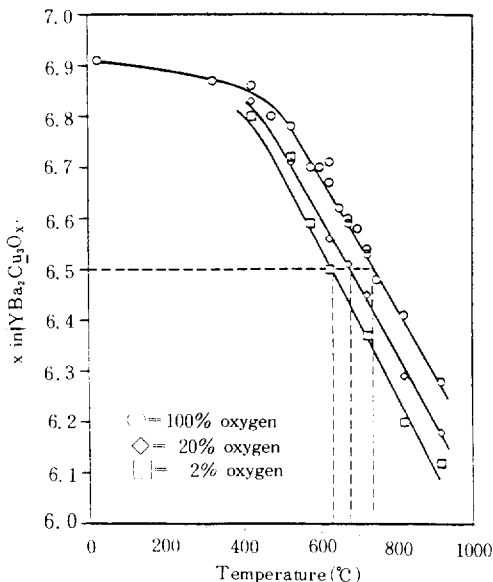


그림 11. 주위의 산소분압과 온도에 따른 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 의 산소 함량 변화. $x<6.5$ 에서는 고온 초전도체가 되지 않는 것으로 알려진 tetragonal구조이고 $x>6.5$ 에서는 $T_c\sim 90K$ 인 orthorhombic 구조이다. (참고문헌 27에서 인용)

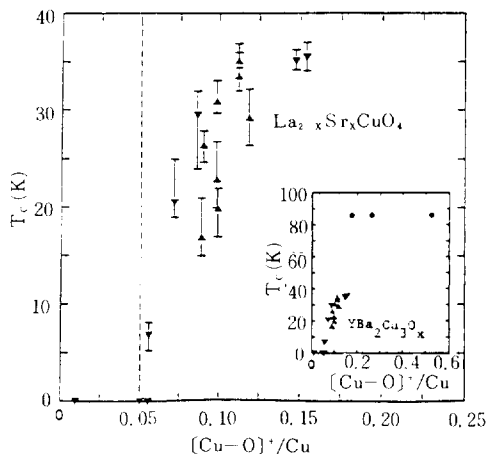


그림 12. $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 의 초전도 전이온도와 $[Cu-O]^+$ 농도. 여기에 Cu^* 는 Cu이온의 전체 농도. $[Cu-O]$ 농도가 영이 되면 절대 영도에 이르도록 초전도 전이를 하지 않는다. 바깥 쪽의 데이터는 $T_c\sim 40K$ 의 초전도체 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 에 대한 것으로서 동일한 현상을 나타낸다.(참고문헌 46에서 인용).

이면 평균원자가는 +2보다 적으므로 Cu^{+} 가 있는 것 ($\text{YBaCu}_{2+2\sigma}\text{Cu}_{1-2\sigma}\text{O}_{6+\sigma}$)과 같다. 여기에서 $\delta=0.5$ 가 되면 Cu 이온은 모두 +2가 되어 버린다. 실제 Cu^{2+} 이온의 함량과 전이온도(T_c) 사이의 관계⁴⁶⁾를 보면 그림 12와 같다. Cu^{2+} 이온 즉 $(\text{Cu}-\text{O})^*$ 의 비율이 약 0.2 즉 $\delta=0.2$ (또는 $x=6.8$)이상이면 T_c 는 약 90K 부근으로 포화됨을 알 수 있다.

그러므로 $T_c \sim 90\text{K}$ 의 고온초전도체가 되기 위한 필요충분조건을 요약해보면 양이온의 조성은 $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:2:3$ 이 되는 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 여야 하며, 산소의 함량은 $x > 6.5$ 이면 그 결정구조는 orthorhombic이 되어 CuO_3 의 판자담 모양의 끝은 사슬이 형성되므로 구조적 요구조건을 만족하게 되는 것이다. 그러면 주어진 양이온의 조성(1:2:3)에 있어서 어떻게 산소의 함량이 조절되는가를 살펴보자.

5. 평형산소함량

양이온의 조성이 1:2:3으로 고정된 단일상 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 계에 있어서 열역학적 독립변수는 Gibbs Phase Rule에 의하여 온도(T)와 산소분압(Po_2)이 된다. 따라서 모든 열역학적 평형특성은 열역학의 원리³⁹⁾에 의하면 이들 두개의 변수에 의하여 완전하게 결정될 수 있다. 그러므로 열역학적 평형 특성으로서의 산소 함량 x 도

$$x = f(T, \text{Po}_2) \quad (1)$$

즉 우리 흡불이의 온도와 주위의 산소분압 등 열역학적 조건이 주어지면 이 흡불이의 산소 함량은 일의적으로 결정되는 것이다. 그림 13은 실험으로 결정한 이러한 관계를 보여준다. $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 계에서는 일정한 산소함량에 해당하는 선이 $1/T$ 와 $\log \text{Po}_2$ 의 평면에서 크게 나타나 있다. 이 직선의 기울기($\partial \log \text{Po}_2 / \partial (1/T)_x$)로부터 산소의 partial molar enthalpy를 구해보면 24~27 kcal/mole 정도가 된다. 그러나 최근 Fueki 등³⁸⁾은 산소의 partial molar enthalpy는 x 에 따라 바뀐다고 보고하고 있다. 즉 일정한 x 에 해당하는 그림 13의 선들이 직선이 되지 않는다는 것이다. 또한 그림 13에서는 tetragonal(T)과 orthorhombic(O) 사이의 경계가 $x=6.63$ 에 위치하는데 이미 지적하였던 대로 $x=6.5$ 라는 Jorgensen 등³⁷⁾의 결과와는 잘맞지 않

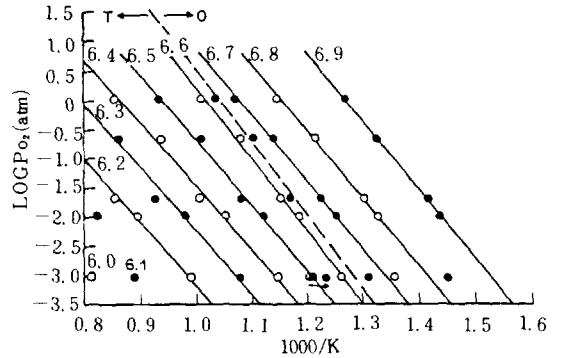


그림 13. $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 의 산소함량과 이계의 열역학적 독립변수인 T 와 Po_2 등과의 관계. T 와 Po_2 가 주어지면 산소 함량은 열역학적 평형 특성으로서 일의적으로 결정된다. 그림에서 점선은 tetragonal구조(T)와 orthorhombic(O) 구조간의 상경계를 나타낸다.(참고 문헌 21에서 인용)

는다. 그러나 전체적인 열역학적 평형관계는 이 결과로부터 충분히 짐작해 볼 수 있다. 예를 들어 양이온의 조성이 1:2:3을 만족하게끔 하소를 한 흡불이 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 를 950℃ 부근에서 소결하고 나서(소결분위기가 산소 1기압이었다면 그림 13에 의하면 이때 산소함량은 $x \sim 6.3$ 정도이다.) 그 산소함량을 6.9가 되도록 하려면 이 소결체를 산소 1기압하에서는 약 510℃에서, 공기중($\text{Po}_2=0.21$ 기압)이라면 약 480℃ 부근에서 즉 $x=6.9$ 인 직선과 시편주위의 산소분압과의 교차점에 해당하는 온도에서 충분히 열처리(annealing)를 하면 되는 것이다. 실제 이러한 방법으로 열처리한 시편의 전기적 특성을 보면 그림 14와 같다. 산소분위기($\log \text{Po}_2=0$)에 800℃에서 2시간 열처리한 후 액체질소로 급냉한 시편은 액체질소 온도(77K)에 이르도록 초전도 전이를 하지 않고 오히려 저항이 증가하는 반도성을 나타낸다. 그러나 같은 분위기에서 400℃에서 7시간 열처리하여 액체질소로 급냉한 시편을 보면 ~90K 부근에서 초전도 전이를 한다. 우리의 흡불이 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 는 앞의 경우에는 산소함량(그림 13에 의하면 $x=6.5$)으로 보아 tetragonal구조에 해당하므로 CuO_3 사슬이 형성되지 못한 소이 이고, 뒤의 경우는 $x=6.98$ 로서 고온초전도체가 될수 있는 orthorhombic 구조가 이루어진 때문이다. 실제 이들의 x-선 회절분석 결과(그림 15)를 보면 400℃에서 열처리한 시편은 아닌

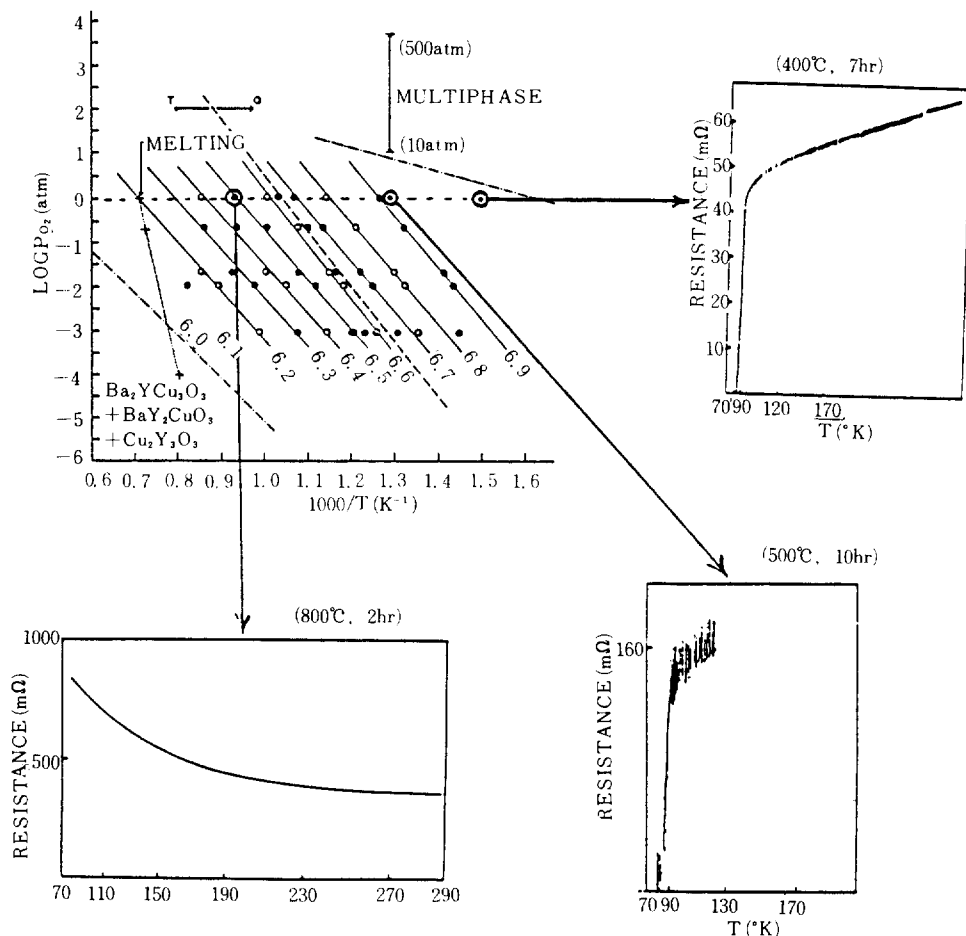


그림 14. 소결후의 열처리 조건(T, P_{O₂})에 따른 Y₁Ba₂Cu₃O_x의 전기적 특성. 소결한 Y₁Ba₂Cu₃O_x 시편을 산소 1기압 하에서 각각 400°C, 7시간 : 500°C, 10시간 : 800°C, 2시간 열처리 한후 액체질소로 급냉하였다. 본문에서 자세히 설명하였듯이 산소함량의 조건이 orthorhombic 구조 범위에 속한 것은 초전도 전이를 하나 tetragonal 영역(800°C, P_{O₂}=1atm)에서 열처리한 시편은 액체질소온도에 이르도록 초전도 전이를 하지 않는다.

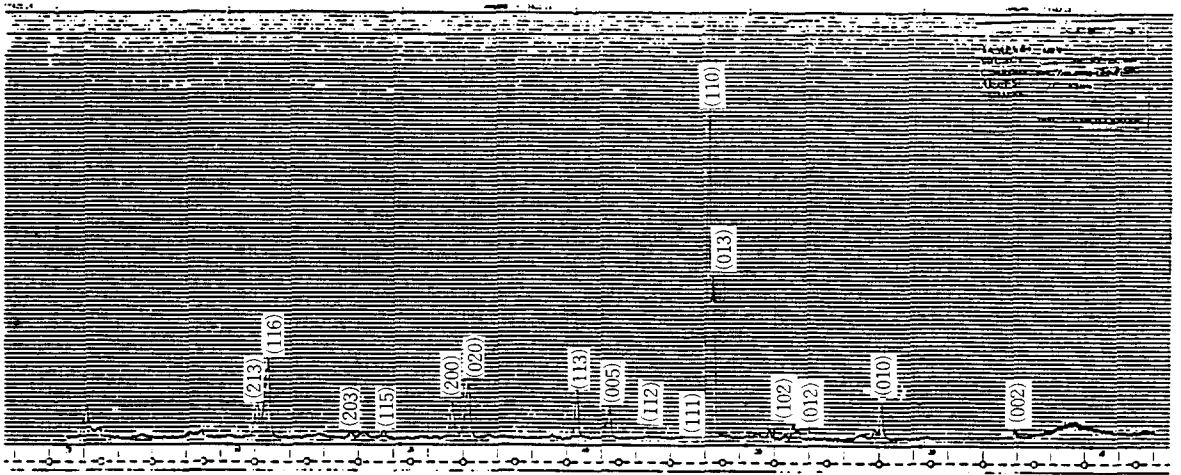
게 아니라 거의 완전히 orthorhombic 단일 상인데 반하여 800°C에서 열처리 했던 것은 주로 tetragonal 상임을 알 수 있다. 여기에서 orthorhombic에 해당하는 회절 peak가 몇 보이는데 이것은 급냉중 표면에 부분적으로 형성된 orthorhombic 상 때문일 것으로 짐작된다.

그러면 고상반응이 완료된 Y₁Ba₂Cu₃O_x의 산소함량을 조절하기 위하여 주어진 P_{O₂}와 원하는 x에 해당하는 온도에서 얼마나 오래 열처리 하여야 하며 식히는 과정에서는 무슨 일이 일어나는가? 이 실제적인 문제는 시편에 인가되는 열역학적 조건 T와 P_{O₂}에 대하여(-그

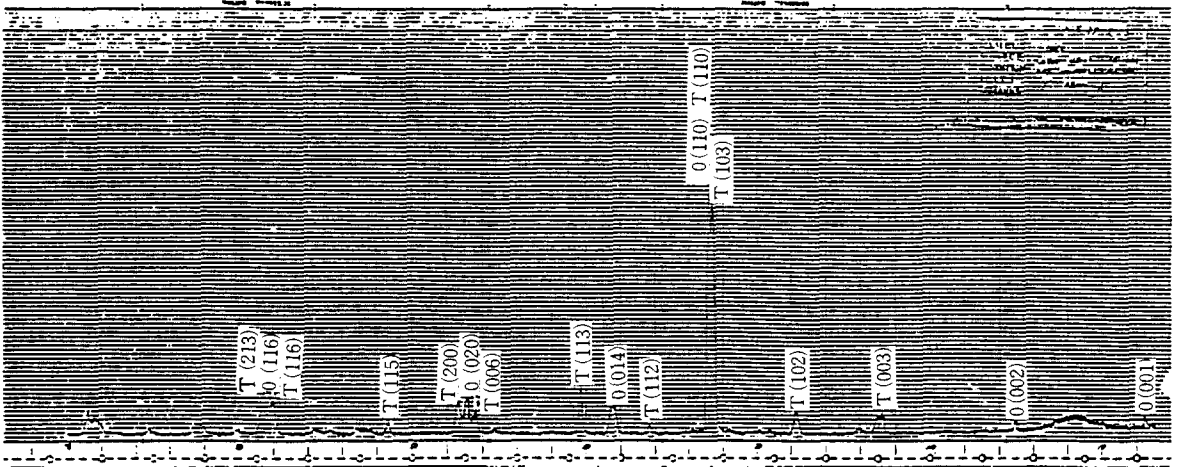
것이 열처리 과정으로 인가되든, 냉각과정으로 인가되든), 얼마나 빨리 우리의 흡불이 가 응답하는지 그 kinetics에 의하여 결정된다.

6. Kinetics

우리의 흡불이에 어떤 새로운 열역학적 조건(T와 P_{O₂})이 인가되면 그 순간부터 Y₁Ba₂Cu₃O_x의 산소함량은 새로운 평형값으로 바뀌기 시작한다. 이것은 인가된 열역학적 조건에 해당하는 평형산소함량이 지금의 그것



(a)



(b)

그림 15. 그림 14의 400°C에서 열처리한 시편

(x)보다 큰 값이면 주위에서 시편안으로, 그 반대면 시편에서 바깥으로 산소가 들어오거나 나가거나 함으로써 이루어진다. 다시 말하여 우리의 호흡기가 숨을 쉬는 것이다(oxygen breathing). 이때 우리 시편의 산소함량이 새로운 평형값에 도달하는 시간은 얼마나 빨리 들숨이나 날숨을 쉬는가에 따라 결정된다. 들숨이나 날숨의 과정을 보면 우선 시편 주위에 날라다니는 산소가 시편 표면에 일단 와서 붙어야 하고(표면반응), 그러다음 시편 표면에서 시편($Y, Ba_2Cu_3O_x$) 안으로 움직여 들어가는 과정

(고체 확산)으로 이루어져 있다. 대부분의 경우 고체표면에서 일어나는 기체와의 반응은 매우 빨라서 우리 호흡기의 들숨이나 날숨의 빠르기는 전적으로 확산과정에 의하여 지배된다. 이러한 확산과정 즉 nonstoichiometry가 바뀌는 확산과정은 주어진 계의 화학확산계수(chemical diffusion coefficient)에 의하여 그 빠르기가 결정된다. 시편의 크기를 l 이라 할 때 이 시편 전부가 속속들이 새로운 평형에 도달하는 데는 고체확산론⁴⁷⁾에 의하면 적어도

$$\tau \sim l^2 / \pi^2 D \quad (2)$$

정도의 시간이 걸린다. 여기에서 D가 주어진 계의 화학 확산계수로 계의 온도에 따라 통상 지수 함수로 변한다.

123화합물의 D는 정공의 확산계수(D_h)와 산소이온의 확산계수(D_o)의 조합으로 주어지는데, 이 고온초전도 흡불이에서는 D_h (즉, 전자전기전도도)가 매우 크기 때문에 느리게 움직이는 산소이온의 확산계수에 의하여 전적으로 좌우된다. 그러므로 이 계의 들숨 날숨에 관한 kinetics를 이해하고 예측하기 위해서는 산소이온의 확산계수를 알지 않으면 안 된다.

그러나 $Y_1 Ba_2 Cu_3 O_x$ 에서 엄밀한 방법으로 측정된 산소의 확산계수는 아직 발표되어 있지 않다. 문헌에 의하면 산소의 확산속도는 매우 빠르다는 보고^{13) 21) 35) 39) 40)}도 있고 매우 느리다는 보고^{42) 43)}도 있다. 주로 TGA등으로 123화합물의 reoxygenation 등을 연구한 결과는 산소의 확산이 매우 빠르다고 보고하고 있으나, 전기적 성질(전기전도도 등) 등에 관한 연구결과는 한결같이 단일상 123화합물의 열역학적 평형상태를 얻는데 어려움이 있음을 실토했고 있다. 필자의 실험결과⁴⁴⁾도 보면, 500°C 부근에서 다정질의 단일상 123 시편이 50여 시간이 경과하여도 평형에 이르지 못하였다. 지난 10월 172차 미국전기화학회에서 발표된 산소확산에 관한 자료⁴²⁾를 보면 400°C에서 $2 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{sec}$, 200°C에서 $8 \times 10^{-15} \text{cm}^2/\text{sec}$ 정도이며 그 활성화에너지는 약 1.65 eV이다. Tc~40K의 초전도체인 $La_{1-x} Sr_x Cu O_{4-y}$ 에서 기체교환법으로 측정한 산소의 self-diffusion coefficient⁴⁵⁾를 보면 $D = 1.9 \times 10^{-8} \exp(-0.84 \text{eV} / kT) \text{cm}^2/\text{sec}$ 로서 400°C에서 $9.3 \times 10^{-15} \text{cm}^2/\text{sec}$, 600°C에서 $2.6 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{sec}$ 정도이다. 구조가 perovskite 구조로 비슷하다는 면에서 볼 때 $Y_1 Ba_2 Cu_3 O_x$ 에서의 산소의 확산속도도 TGA연구^{21), 25)}에서 예상하듯이 그리 빠르지는 않다는 것이 확실한 듯하다.

만약 산소의 확산 속도가 이렇게 느리다면 여태까지의 문헌에 발표된 123제조방법 즉 산소분위기에서 천천히 식히는 것으로는 123 덩어리 전체의 산소함량은 속속들이 커지지 않을 것이다. 시편의 겉 껍질 부분만 그림 13에서 예상되는 열역학적 평형에 이르고 안쪽 대부분은 소결시의 조건 그대로 남아 123시편 안 쪽으로 들어갈수록 산소의 함량이 적을 것이다. 최악의 경우(즉

냉각속도가 아주 빠를 경우) 얇은 껍질 층만 $x \sim 7.0$ 으로 되어 90K에서 초전도 전이를 하는 orthorhombic상이 되고, 내부는 소결시의 열역학적 조건에 해당하는 이룰테면 $x < 6.5$ 인 tetragonal 상이 그대로 남아 있을 수가 있다. 이러한 시편은 표피가 초전도체이므로 ~90K 부근에서 초전도 전이는 하나 대부분이 반도체성을 띠는 123로 되어 있어서 임계전류 밀도는 매우 낮을 것이다. 어쩌면 이것이 바로 123 초전도체의 가장 큰 약점 중의 하나인 낮은 임계 전류 밀도의 원인일른지도 모른다.

그럼 여기에서 처음으로 123 고온 초전도체 흡불이를 구워내었던 사람들이 내놓은 가공방법중 “산소를 흘리면서 천천히 식혀야 하는”과정을 분석해 보자. 소결온도가 예를들어 950°C라면 산소분압이 설명 1기압이하더라도 이 때 $Y_1 Ba_2 Cu_3 O_x$ 의 평형산소함량은 $x = 6.3$ 이 조금 넘는 정도이다(그림 11참조). 여기에서 이 흡불이를 아주 급하게 식힌다면, 주위의 산소가 시편 안으로 확산해 들어갈 겨를이 없으므로 산소의 함량은 거의 변하지 않고 $x = 6.3$ 에서 얼어 붙어 버린다(여기에서 얼어 붙는다 함은 낮은 온도 이를 태면 실온에서 확산속도가 무시할 수 있을 정도로 작아서 더 이상 산소의 들숨이나 날숨이 없다는 뜻이다). 그러므로 구조는 $x < 6.5$ 이므로 tetragonal이 되어 90K 부근에서 전이하는 고온 초전도체가 되지 못한다. 그러나 이것을 산소를 흘리면서 천천히 식힌다면, 비교적 높은 산소 분압(앞에서도 이미 지적하였듯이 “산소를 흘린다”는 표현만으로는 시편 주위의 산소분압이 얼마인지 정확히 알 수가 없다. 다만 공기의 그것인 0.21 기압보다 높을 것임은 확실하다)하에서 냉각중 산소가 이 흡불이 내부로 확산해 들어갈 수 있는 겨를이 있으므로, 우리 흡불이의 산소함량은 $x \approx 6.5$ 를 넘어 7로 근접하게 되어 90K 부근에서 초전도 전이를 하는 orthorhombic구조의 123가 만들어질 수 있는 것이다. 냉각속도가 느릴수록 $x > 6.5$ 가 되는 부분의 두께가 표피로부터 두꺼워져서 Tc~90K의 고온초전도체의 부피분율이 커지게 된다. 그러므로 그림 11이나 그림 13에서 보듯이 $x > 6.5$ 에 해당하는 열역학적 조건에서 열처리를 따로이 하지 않을 경우, 이 서냉의 과정이야말로 주어진 123 조성의 흡불이를 고온초전도체로 되게 하는데 있어서 가장 결정적인 역할을 하는 공정, 즉 숨을 불어넣는 공정인 것이다. Kinetics의 관점에서 보면 산소의 함량을 증가시키기 위하여 서냉을 한다는 것은 매우 비효율적인 숨불어넣기 방법이 된다. 가장 효

과적인 방법²⁰⁾은 소결된 123조성의 흙불이를 가능한한 산소함량이 커지게 $x \sim 7$ 에 해당하는 열역학적 조건(즉 T와 P_{O_2})에서 충분히 열처리하여 평형상태에 이르도록 하는 것이다. 열처리의 온도는 가능한한 높은 것이 좋을 것이 온도가 높을수록 들숨의 kinetics가 빨라져서 열처리 시간이 단축되는 소이다.

7. 요약 및 결어

지금까지 우리는 Y-Ba-Cu-O계의 고온 초전도체 흙불이의 구조와 특성에 대하여 살펴보았다. 요약해보면 다음과 같다.

현재까지 알려진 바로는 이 사성분계에서 Tc~90K에서 초전도 전이를 하는 상은 양이온의 비가 1:2:3이 되는 유일한 화합물로서 그 화학식은 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 이며, 열역학적으로 안정한 산소함량의 범위는 $6 \leq x \leq 7$ 이다. 이 흙불이의 결정구조는 산소의 함량 x 에 따라 바뀌는데 $x < 6.5$ 이면 tetragonal구조를, $x > 6.5$ 이면 orthorhombic 구조를 갖는다. Tc~90K에서의 초전도 현상은 오직 orthorhombic구조에서만 발견이 되고, tetragonal구조는 초전도체가 되지 않거나 된다하여도 Tc~60K 부근이다. 따라서 고온 초전도체가 되기 위한 필요하고도 충분한 조건은 $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.5}$ 이다. 이들 두개의 결정구조를 비교하여 보면 고온 초전도 전이를 하는 orthorhombic 구조에서는 CuO_3 단위의 사각형이 b축 상에 사슬처럼 일렬로 연결되어 있으나, 반도체를 보이는 tetragonal구조에서는 이것이 없다. 따라서 초전도 전이현상은 이 CuO_3 사슬과 관계있을 것으로 추측된다. 산소의 함량은 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 를 소결한 후 열처리를 하거나 냉각하는 과정의 열역학적 조건인 온도와 산소분압에 의하여 일의적으로 결정되는데, 일정한 온도에서는 산소분압이 높을수록 일정한 산소분압하에서는 온도가 낮을수록 커진다. 산소 함량 변화에 관한 kinetics는 산소이온의 확산에 의하여 지배되는데 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 의 산소이온 확산계수는 아직 알려져 있지 않다.

이제 우리는 약간은 비밀스럽게도 들었던 고온초전도 흙불이의 제조공정이 열역학, 동력학 및 결정학적으로 어떠한 의미를 지니는지를 안다. 그러나 이것은 술한 사람들의 지혜를 한데 모아 찾아낸 이 검은 흙불이의 걸 모습에 불과하다. 과연 이 흙불이는 어떤 진면목을 하고

우리 앞에 나타날 것인가?

“내가 그의 이름을 불러주기 전에는
그는 다만 하나의 몸짓에 지나지 않았다.

내가 그의 이름을 불러 주었을 때
그는 나에게로 와서 한송이 꽃이 되었다.

.....

(김춘수의 시 “꽃”중에서)

참 고 문 헌

- 1) D. R. Clarke, Adv. Ceram. Mat., 2, 273-292, 1987.
- 2) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and G. W. Chu, Phys. Rev. Lett., 58, 908-910, 1987
- 3) W. J. Gallagher, R. L. Sandstrom, T. R. Dinger, T. M. Shaw, and D. A. Chance, Solid State Comm., In press
- 4) P. M. Grant, R. B. Beyers, E. M. Engler, G. Lim, S. S. P. Parkin, M. L. Ramirez, V. Y. Lee, A. Nazzal, J. E. Vazquez, and R. J. Savoy, Phys. Rev. B1, 35, 7242, 1987
- 5) R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. Van Dover, D. W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J. P. Remeika, E. A. Rietman, S. Zahurak, and G. P. Espinosa, Phys. Rev. Lett., 58, 1676, 1987
- 6) D. W. Capone II, d·g·hINKS L. Soderholm, M. Beno, J. D. Jorgensen, Ivan K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang, and J. D. Grace, in High Temperature Superconductors, Proceedings of symposium S, 1987 Spring Meeting of the Materials Research Soc., April 23-24, 1987, Anaheim Calif., D. U. Gubser and M. Schluter, Eds., MRS Pittsburgh, 1987, pp. 45-47
- 7) D. G. Hinks, L. Soderholm, D. W. Capone II, J. D. Jorgensen, Ivan K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang, and J. D. Grace, Appl. Phys. Lett., 50, 1688-1690, 1987
- 8) See, for example, High T Oxide Superconductors, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 26, No. 5 and 6, 1987 or Advanced Ceramic Materials, Vol. 2(3B), Special Supplementary Issue
- 9) M. Murakami, H. Teshima, M. Morita, and S. Matsuda, Jap. J. Appl. Phys., 26, L785-L787, 1987
- 10) T. Hatano, A. Matsushita, K. Nakamura, Y. Sakka, T. Matsumoto, and K. Ogawa, Jap. J. Appl. Phys., 26, L721-

- L723, 1987
- 11) Y. Kubo, T. Yoshitake, J. Tabuchi, Y. Nakabayashi, A. Ochi, K. Utsumi, H. Igarashi, and M. Yonezawa, *Jap. J. Appl. Phys.*, 26, L768-L770, 1987
 - 12) M. Oda, T. Murakami, Y. Enomoto, and M. Suzuki, *Jap. J. Appl. Phys.*, 26, L804-L806, 1987
 - 13) R. Beyers, G. Lim, E. M. Engler, V. Y. Lee, M. L. Ramirez, R. J. Savoy, R. D. Jacowitz, T. M. Shaw, S. La Placa, R. Boehme, C. C. Tsuei, Sung. I. Park, M. W. Shafer, W. J. Gallagher, and G. V. Chandrashekar, *Appl. Phys. Lett.*, 51, 614, 1987
 - 14) J. M. Tarascon, W. R. Mckinnon, L. H. Greene, G. W. Hull, B. G. Bagley, and E. M. Vogel, *Adv. Ceram. Mat.*, 2, 498-505, 1987
 - 15) K. G. Frase, E. G. Liniger and D. R. Clarke, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, C204-C205, 1987
 - 16) J. G. Bednorz and K. A. Muller, *Z. Phys.*, B64, 189-193, 1986
 - 17) S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa, and S. Tanaka, *Jap. J. Appl. Phys.*, 26, L1, 1987
 - 18) H. Tageki, S. Uchida, K. Kitazawa, and S. Tanaka, *Jap. J. Appl. Phys.*, 26, L123, 1987
 - 19) S. Takekawa and N. Iyi, *Jap. J. Appl. Phys.*, 26, L851-L853, 1987
 - 20) R. S. Roth, K. L. Davis and J. R. Dennis, *Adv. Ceram. Mat.*, 2, 303-312, 1987
 - 21) P. K. Gallagher, *Adv. Ceram. Mat.*, 2, 632-639, 1987
 - 22) M. P. A. Vieggers, D. M. de Leeuw, C. A. H. A. Mutsaers, H. A. M. van Hal, H. C. A. Smorenburg, J. H. T. Hengst, J. W. C. de Vries, and P. C. Zalm, *J. Mater. Res.*, 2, 743-749, 1987
 - 23) B. T. Ahn, T. M. Gur, R. A. Huggins, R. Beyers, and E. M. Engler, in *Symposium Proceedings on Electroceramics and Solid State Ionics, The 172nd Electrochemical Society Meeting, Honolulu, Hawaii, Oct. 18-23, 1987*
 - 24) B. T. Ahn, T. M. Gur, R. A. Huggins, R. Beyers, and E. M. Engler, to be published in *Proceedings of The Symposium on High Temperature Superconductors at the Fall Meeting of the Materials Research Society, Boston, MA, Nov. 30- Dec. 5, 1987*
 - 25) P. K. Gallagher, H. M. O'Bryan, S. A. Sunshine, and D. W. Murphy, *Mat. Res. Bull.*, 22, ??, 1987
 - 26) R. Beyers, E. M. Engler, P. M. Grant, S. S. P. Parkin, G. Lim, M. L. Ramirez, K. P. Roche, J. E. Vazquez, V. Y. Lee, R. D. Jacowitz, B. T. Ahn, T. M. Gur, and R. A. Huggins, to be published in *Proceedings of the Symposium on High Temperature Superconductors at the Fall Meeting of the Materials Research Society, Boston, MA, Nov. 30-Dec. 5, 1987*
 - 27) J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace, Ivan K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang, and M. S. Kleefisch, *Phys. Rev.*, In press
 - 28) R. Beyers, G. Lim, E. M. Engler, V. Y. Lee, M. L. Ramirez, R. J. Savoy, R. D. Jacowitz, T. M. Shaw, K. G. Frase, E. G. Liniger, D. R. Clarke, S. Laplaca, R. Boehme, C. C. Tsuei, Sung I. Park, M. W. Shafer, W. J. Gallagher, and G. V. Chandrashekar, in *High Temperature Superconductors, Proceedings of Symposium S, 1987 Spring Meeting of the Materials Research Society, April 23-24, 1987, Anaheim, Calif., D. U. Guber and M. Schluter, Eds., Materials Research Society, Pittsburg, 1987, pp. 149-152*
 - 29) (a) R. J. Cava, in *Progress in High Temperature Superconductivity, Vol. 1, Proceedings of the Adriatico Research Conference on High Temperature Superconductors, Trieste, Italy, July 5-8, 1987, S. Lundqvist, E. Tosatti, M. P. Tosi, and Y. Lu, Eds., World Scientific Publishing Co., Singapore, 1987*
 (b) R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. van Dover, and D. W. Murphy, Paper #356, *The 172nd Meeting of the Electrochemical Society, Inc., Honolulu, Hawaii, Oct. 18-23, 1987*
 - 30) M. A. Beno, L. Soderholm, D. W. Capone II, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, Ivan K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang, and J. D. Grace, *Appl. Phys. Lett.*, in press
 - 31) W. I. F. David, W. T. A. Harrison, J. M. F. Gunn, O. Moze, A. K. Soper, P. Day, J. D. Jorgensen, D. G. Hinks, M. A. Beno, L. Soderholm, D. W. Capone II, I. K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang, and J. D. Grace, *Nature*, 327, 310-312, 1987
 - 32) F. Beech, S. Miraglia, A. Santoro, and R. S. Roth, Preprint
 - 33) Ivan K. Schuller, D. G. Hinks, M. A. Beno, D. W. Capone II, and L. Soderholm, *Solid State Comm.*, in press
 - 34) H. Sawada, T. Iwazumi, Y. Saito, Y. Abe, H. Ikeda, and R. Yoshizaki, *Jap. J. Appl. Phys.*, 26, L1054-L1056, 1987
 - 35) H. M. O'Bryan and P. K. Gallagher, *Adv. Ceram. Mat.*, 2, 640-648, 1987
 - 36) I.-Wei Chen, S. Keating, C. Y. Keating, X. Wu, J. Xu, P. E. Reyes-Morel, and T. Y. Tien, *Adv. Ceram. Mat.*, 2, 457-170, 1987
 - 37) H. B. Callen, *Thermodynamics*, John Wiley & Sons, Inc.,

-
- New York, 1960
- 38) K. Fueki, K. Kitazawa, K. Kishio, and T. Hasegawa, Paper #353, The 172nd Meeting of The Electrochemical Society, Inc., Honolulu, Hawaii, Oct. 18-23, 1987
- 39) D. S. Ginley, P. J. Nigrey, E. L. Venturini, B. Morosin, and J. F. Kwak, *J. Mater. Res.*, 2, 732-735, 1987
- 40) D. E. Morris, U. M. Scheven, L. C. Bourne, M. L. Cohen, M. F. Crommie, and A. Zettl, in *High Temperature Superconductors*, Proceedings of Symposium S. 1987 Spring Meeting of the Materials Research Society, April 23-24, 1987, Anaheim, Calif., D. G. Guber and M. Schluter, Eds., Materials Research Soc., Pittsburg, 1987, pp. 209-213
- 41) J. E. Evetts, R. E. Somekh, M. G. Blamire, Z. H. Barber, K. Butler, J. H. James, G. W. Morris, E. J. Tomlinson, A. P. Schwarzenberger, and W. M. Stobs, *op. cit.*, pp. 227-229
- 42) J. E. Evetts, Paper #758, The 172nd Meeting of The Electrochemical Society, Inc., Honolulu, Hawaii, Oct. 18-23, 1987
- 43) G. M. Choi, H. L. Tuller and M. J. Tsai, to be published in *Proceedings of the Symposium on High Temperature Superconductors at the Fall Meeting of the Materials Research Society*, Boston, MA, Nov. 30-Dec. 5, 1987
- 44) H. I. Yoo, to be published
- 45) G. W. Crabtree and J. W. Downey, *Adv. Ceram. Met.*, 2, 444-456, 1987
- 46) M. W. Shafter, T. Penney and B. L. Olson, *Phys. Rev. B*, in press
- 47) H. Schmalzried, *Solid Reactions*, State 2nd ed., Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1981
-