

논문 “Flux 법에 의한  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  단결정 육성<sup>1)</sup>”에 대한 의견 (II)

정인권

서울대학교 공과대학 무기재료공학과

(1990년 12월 20일 접수)

Comment (II) on “Growth of Superconductor  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  Single Crystal by Flux Method”

In Kwon Jeong

Dept. of Inorg. Mats Eng., Seoul Nat. Univ.

(Received December 20, 1990)

최근 요업 학회지에 실린 상기 논문<sup>1)</sup>에 제시된 상태도의 문제점과 분리 공정 이론을 적용한 결정 성장과정의 해석에 대하여 의견서<sup>2)</sup>를 제시한 바 있다. 이 의견서<sup>2)</sup>에 대한 답변서<sup>3)</sup>가 곧바로 요업 학회지에 실렸으나 의견 차이가 여전히 해소되지 않은 것으로 생각되어 다시 의견서를 제출하는 바이다.

먼저, 상기 논문<sup>1)</sup>에서 제시한 의사원계 상태도인 Fig.1에는 “123”과 “211”이 넓은 고용 영역을 갖는 것으로 표시되어 있다. 이에 대하여 지난 번의 의견서<sup>2)</sup>에서 Y-Ba-Cu-O 계에서 잘 알려져 있는 상태도인 Fig.2를<sup>4)</sup> 제시하고 Fig.1에 표시된 고용영역이 없어져야 한다고 제안하였다. 이에 대하여 답변서<sup>3)</sup>에서는 “다성분계에서 화학양론적 화합물이 반드시 고용 영역을 가진다는 것은 간단한 열역학에 의하여 증명할 수 있다<sup>5)</sup>. 따라서 이성분계 평형 상태도에서도 한 화합물의 고용량이 매우 적어서 이를 직선으로 근사해도 무방하다는 엄밀한 검증이 필요하며 이러한 검증이 되지 않을 때에는 일반적으로 고용영역(점선 등)을 표시해 주는 것이 타당하다.”라고 답변하고 “Fig.1을 이용하여 결정 성장 과정을 해석하여도 문제가 없다”고 하였다.

그러나 이러한 답변에는 몇 가지 문제가 있는 것으로 생각된다. 먼저 Fig.1에는 고용 영역이 직선으로 명확히 표시되어 있으므로 고용 영역을 점선으로 표시해 주었다는 답변과는 일치하지 않는다. 그리고 답변서에 인용된 열역학적 증명<sup>5)</sup>은 다성분계 화학양론적 화합물에 대한 열역학

적 증명이 아니라 각 성분 원소들의 화학적 성질과 결정 구조가 동일한 경우의 이성분계에 대한 증명이므로 이를 “123”에 그대로 적용하는 것은 무리인 것으로 생각된다. 또한 Fig.1을 이용하여 결정 성장 과정을 해석하면 잘못된 해석이 얻어지게 된다. 즉 Fig.1에서 조성 C인 용액으로부터 “123” 단결정을 생성시킬 때 냉각 속도가 빠른 경우에는 “123” 단결정의 조성이 Fig.3(Fig.1을 다시 그

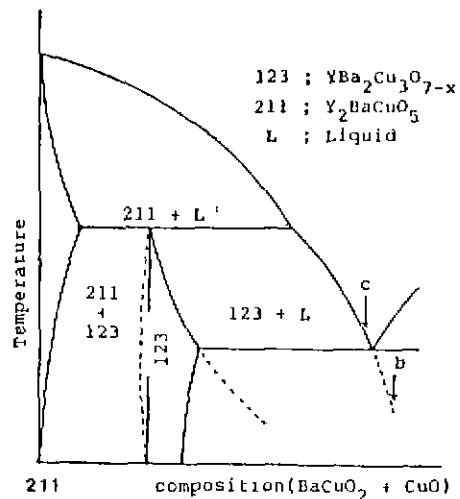


Fig.1. Schematic pseudo-binary phase diagram of  $YO_{1.5}$ -BaCuO<sub>2</sub>-CuO system cited in reference 1).

린 그림)에서와 같이 접선을 따라 변하면서 "123" 단결정의 내부와 외부의 조성이 달라지게 되는 coring 현상이 일어나게 된다. 냉각 속도가 느려서 평형 고화가 이루어지더라도 얻어진 "123" 단결정의 조성은 Fig.3에서 A로 표시된 조성을 갖게 되어 Y : Ba : Cu의 비가 1 : 2 : 3인 화학양론적 조성에서 크게 벗어나게 된다. 그런데 상기는 문<sup>1)</sup>에서 행한 "123" 단결정에 대한 조성 분석 결과에서 Y : Ba : Cu의 비가 냉각 속도에 상관없이 1 : 2 : 3인 화학양론조성을 잘 유지한다고 하였으며 이러한 결과는 Fig.1을 이용한 해석으로는 설명할 수 없으며 Fig.2와 같이 고용 영역이 없는 상태를 이용하여야만 설명이 가능하다. 따라서 Fig.1의 상태도는 반드시 Fig 2와 같이 수정되어야 할 것으로 생각된다.

다음으로 상기 논문<sup>1)</sup>에서는 결정 육성이 끝난 후 도가니 중에 형성된 고화물의 토식도를 Fig.4와 같이 나타내었다.

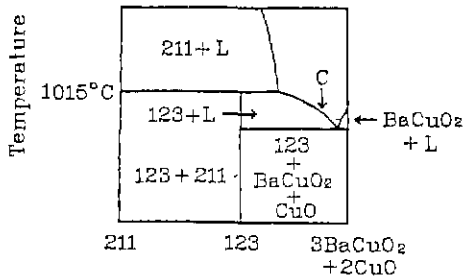


Fig. 2. Section through the ternary phase diagram along the join  $YBa_2Cu_3O_x$ - $Y_2BaCuO_5$ .

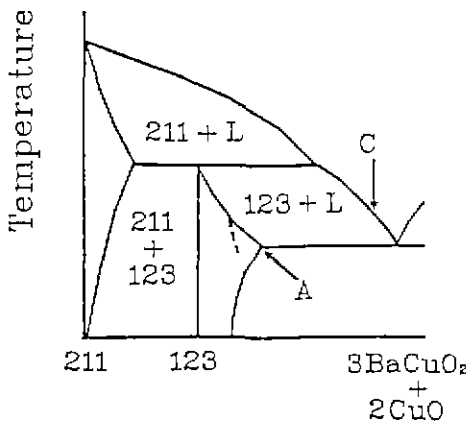


Fig. 3. Redrawing of Fig.1.

그리고 냉각 속도가 2°C/h 또는 10°C/h인 모든 경우에 고화물의 윗부분과 밑 부분에서는 CuO와 BaCuO<sub>2</sub>만 생성되지만 빗금 친 부분에서는 냉각 속도가 2°C/h인 경우에는 판상의 "123" 단결정과 함께 "123"과 CuO 그리고 BaCuO<sub>2</sub>가 섞여 있는 주상의 결정이 동시에 석출되고 냉각 속도가 10°C/h인 경우에는 판상의 "123" 단결정만이 생성된다고 하였다. 그리고 이러한 차이를 유사 평형 고화(냉각 속도가 2°C/h인 경우)와 분리 공정 반응(냉각 속도가 10°C/h인 경우)으로 구분하여 해석하였다. 즉 Fig. 1에서 조성 C인 용액을 냉각시키면 냉각 속도가 2°C/h인 경우에는 먼저 "123" 초상이 석출되고 공정 반응 온도에 이르면 공정 조성의 액상으로부터 "123", CuO 그리고 BaCuO<sub>2</sub>가 동시에 생성되는 유사 평형 고화가 일어난다고 하였다. 그리고 냉각 속도가 10°C/h인 경우에는 공정 반응 온도 이상에서는 냉각 속도가 2°C/h인 경우와 마찬가지로 현상이 일어나지만, 공정 반응 온도 이하에서는 그 냉각 속도가 빠르기 때문에 CuO와 BaCuO<sub>2</sub>는 생성되지 않고 "123"상만이 계속 생성되면서 액상의 조성은 Fig.1에 점선으로 표시된 액상선을 따라 b 조성까지 변하고, 그 후에 Ba와 Cu가 과포화된 조성 b의 액상으로부터 BaCuO<sub>2</sub>와 CuO만이 생성되므로 결국 초상인 "123", CuO 그리고 BaCuO<sub>2</sub>가 분리되어 생성되는 분리 공정 반응이 일어난다고 하였다.

이러한 설명에 대하여 지난 번의 의견서<sup>2)</sup>에서 분리 공정 반응이란 Fig.5에서 X로 표시된 조성과 같이 공정 조성에서 벗어난 조성을 갖는 화합물의 용액을 냉각시킬 때 일어날 수 있는 현상으로서, 이는 X 조성의 용액을 냉각시키면 α상이 초상으로서 먼저 생성된 후에 α상과 β상이 생성되는 공정 반응이 일어나는데 이때 α상이 α초상

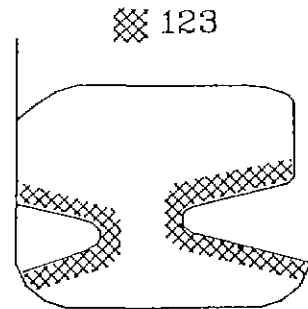


Fig. 4. Schematic diagram of solidified ingot cited in reference 1).

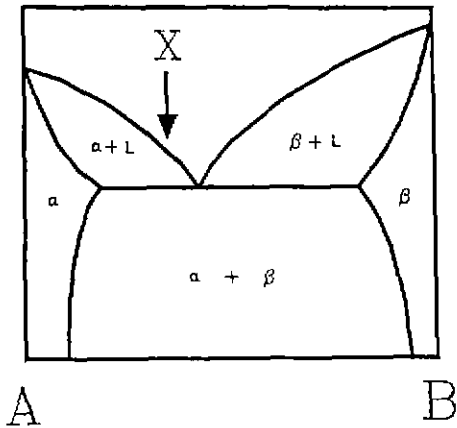


Fig. 5. Typical binary phase diagram.

위에 생성되는 것이  $\beta$ 상이  $\alpha$  초상 위에 생성되는 것보다 용이하기 때문에  $\alpha$  상의 생성이 완결된 후에야  $\beta$ 상이  $\alpha$  상 주위에 분리되어 생성되는 것이라 정의하였다<sup>6-9)</sup>. 그리고 분리 공정 반응이 잘 일어나기 위해서는 공정 반응 온도에서  $\alpha$ 상이 생성될 때 핵으로 작용하는  $\alpha$  초상이 다량으로 존재하여야 한다고 하였다. 이러한 관점에서 상기 논문의 실험 조성인 Fig. 1의 C 조성은 공정 반응 온도 이상에서 다량의 “123”상이 존재하지 않는다는 점과 2°C/h와 10°C/h로 주어진 냉각 속도의 차이가 이러한 분리 공정 반응의 정의하에서 결정 성장 과정을 유사 평형 고화와 분리 공정 반응으로 구분할 수 있을지에 대하여 의문을 제시한 바 있다.

이에 대하여 답변서<sup>3)</sup>에서는 분리 공정 반응이 일어나기 위한 조건으로서 결정 성장시에 과냉각도가 클 것, 초상인 “123”의 성장이 정상 상태로 이루어질 것 그리고 결정 성장시에 용액의 양이 충분할 것 등을 제시하였으며 냉각 속도가 10°C/h인 경우에는 이러한 조건이 모두 충족될 것이라 하였다. 그러나 그 근거에 대한 설명이 부족하며 특히 냉각 속도가 2°C/h인 경우와 10°C/h인 경우에 이러한 차이들이 어떻게 생겨나는 지 구분되어 있지 않았다. 아울러 상기 답변에서 인용한 참고 자료<sup>10-11)</sup>에서도 분리 공정 반응에 대한 언급이 전혀 없었다.

물론 답변서<sup>3)</sup>에는 10°C/h와 2°C/h로 주어진 냉각 속도 차이에 의해 미세 구조가 달라질 수 있다고 하였으며 그 참고 자료<sup>12-15)</sup>를 제시하였다. 그러나 상기 논문의 실험 조성(Fig. 1의 C)은 공정 조성에서 벗어나 있어서 냉각시에 항상 “123” 초상이 먼저 생성된 후에 공정 반응이 일

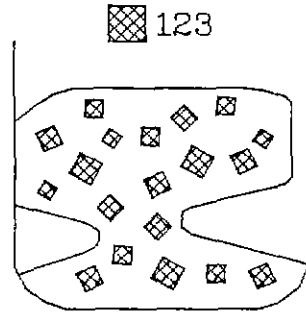


Fig. 6. Redrawing of Fig. 4. Note that  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  single crystals are distributed homogeneously.

어나는 경우이며 또한 냉각 과정이 온도 구배가 거의 없는 조건에서 행하여진 반면에 답변서<sup>3)</sup>의 참고 자료<sup>12-15)</sup>들은 출발 조성이 모두 공정 조성이어서 초상의 생성 없이 바로 공정 반응이 일어나는 경우이며 또한 온도 구배를 주면서 일방향으로 응고시킨 경우에 해당하므로 이 참고 자료를 상기 논문<sup>1)</sup>의 경우와 비교하기는 어려운 것으로 생각된다. 더욱이 이 참고 자료들에는 분리 공정 반응에 관한 언급도 없었다.

근본적으로 유사 평형 고화와 분리 공정 반응을 이용하여 “123”, CuO 그리고  $BaCuO_2$ 가 분리되어 생성되는 현상을 설명할 수 있는가에 대한 재검토가 필요한 것으로 생각된다. 그 이유는 결정 성장 과정이 유사 평형 고화로 진행되었던 분리 공정 반응으로 진행되었던 공정 반응 온도 이상에서 “123”가 초상으로서 고화물 전체에서 균일하게 생성되어 Fig. 6과 같이 분포하고 있을 것으로 생각되기 때문이다.

결론적으로 상기 논문<sup>1)</sup>에서 인용한 상태도인 Fig. 1은 Fig. 2와 같이 수정되어야 타당하며 결정 성장 결과 얻어진 고화물에서 “123”,  $BaCuO_2$  그리고 CuO가 분리 석출되는 현상에 대하여 일반적으로 알려져 있는 분리 공정 이론<sup>6-9)</sup>을 적용하는 것은 무리인 것으로 생각된다.

## REFERENCES

1. Kut-Ho Orr, Ho-Kun Kim and Juang-Jae Myung, "Growth of Superconductor  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  Single Crystal by Flux Method," *J. Kor. Cer. Soc.*, 27 (1) 48-54 (1990).
2. In Kwon Jeong, "Comment on Growth of

- Superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  Single Crystal by Flux Method," *J. Kor. Cer. Soc.*, **27** (5) 702-704 (1990).
3. Ho-Kun Kim, "Reply on Growth of Superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  Single Crystal by Flux Method," *J. Kor. Cer. Soc.*, **27** (6) 829-830 (1990).
  4. T. Aselage and K. Keefer, "Liquidus Relations in Y-Ba-Cu-O Oxides," *J. Mater. Res.*, **3** (6) 1279-91 (1988).
  5. P. Gordon, "Principles of Phase Diagrams in Materials System," p.49-50, McGraw-Hill, (1986).
  6. *ibid.*, p.158.
  7. F.N. Rhines, Phase Diagrams in Metallurgy, McGraw-Hill, p.37-44 (1956).
  8. G.A. Chadwick, Metallography of Phase Transformations, Butterworth, p.145-47 (1972).
  9. A. Prince, Alloy Phase Equilibria, Elsevier, p. 98 (1966).
  10. M.C. Flemings, "Solidification Processing," p. 36, McGraw-Hill, (1974).
  11. B. Chalmers, "Principle of Solidification," p.128, John Wiley and Sons, (1971).
  12. F.L. Kennard, R.C. Bradt and U.S. Stubican, "Eutectic Solidification of  $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, p.566 (1973).
  13. D. Michel, Y. Rouaux and M. Perezyjorba, "Ceramic Eutectics in the System  $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$  (Ln=Lanthanide)," *J. Mater. Sci.*, **15**, 61 (1980).
  14. K.P. Gupta, "Treatise on Materials Science and Technology (F.Y Wanged)," Vol 9, p.305, Academic Press, (1976).
  15. T. Kokubo and H. Kim, "Directionally Solidified  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-6Bi}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$  Eutectic," *J. Mater. Sci.*, **21**, p.1441 (1986).