

논문 "Flux 법에 의한 초전도체 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 단결정 육성"에 대한 의견

정 인 권

서울대학교 공과대학 무기재료공학과

(1990년 5월 30일 접수)

Comment 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 May 30, 1990)

이 글은 최근 요업 학회지에 실린 상기 논문¹⁾에 제시된 상태도와 이를 근거로 해석된 결정 성장 과정의 해석에 대한 문제점을 제시한 것이다.

우선 상기 논문에 인용된 삼성분계 상태도인 Fig.1은 Y_2O_3 -BaO-CuO 에 대한 연구 초기에 발표된 것이며²⁾, 현재에는 "123", "211", CuO 그리고 $BaCuO_{2+x}$ 의 초정 영역까지도 자세히 밝혀져 있다³⁾. 따라서 상기 논문에서 택한 조성(Fig.1의 C)이 "123"의 초정 영역에 속하고 있음을 보이기 위해서는 "123"의 초정 영역이 제시되어 있는 상태도를 제시하는 것이 타당하다고 생각된다. 또한 상기

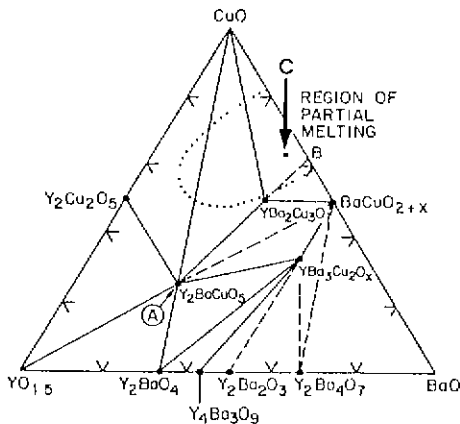


Fig.1. BaO-CuO- Y_2O_3 ternary phase diagram cited in reference 1).

논문에서 제시한 의사이원계 (pseudo-binary) 상태도인 Fig.2에는 ($YO_{1.5}$ 는 "211"이 잘못 표시된 것으로 생각된다) "211"과 "123"에 Ba, Cu 그리고 O 등이 고음 범위를 갖는 것처럼 나타나 있으나 이것들은 화학양론적 화합물로 밝혀져 있으며⁴⁾(다만 산소원자는 $YBa_2Cu_3O_7$ 에서 $6 < X < 7$ 사이의 비화학양론 조성을 갖을 수 있다) 실제로 이때의 상관계는 이미 Fig.3³⁾과 같이 잘 밝혀져 있다.

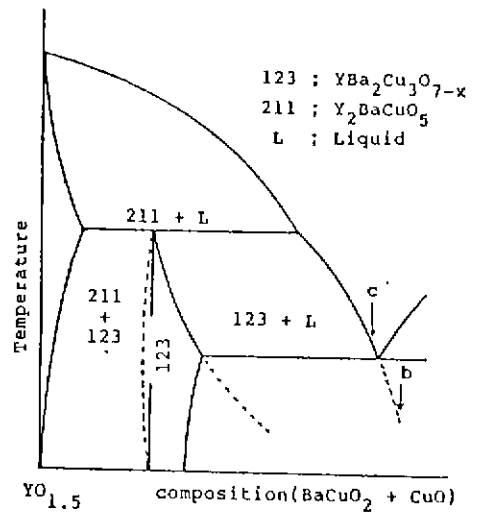


Fig.2. Schematic pseudo-binary phase diagram of $YO_{1.5}$ -BaCuO₂-CuO system cited in reference 1).

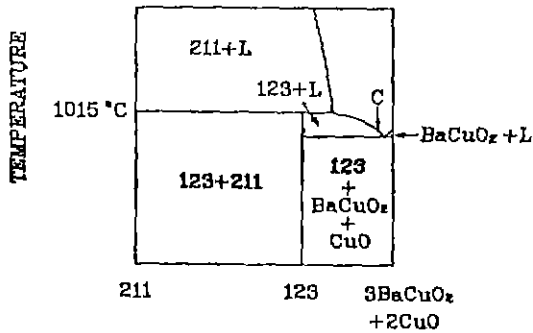


Fig. 3. Section through the ternary phase diagram along the join $YBa_2Cu_3O_x - Y_2BaCuO_5$.

또한 상기 논문에서는 Fig. 1의 C점으로 나타낸 조성의 용액(melt)을 냉각시킬 때 "123", $BaCuO_2$, 그리고 CuO 의 결정이 석출되는 과정을 Fig. 2를 근거로 하여 냉각 속도에 따라 두 가지로 나누어 고찰하였다. 즉, 냉각 속도가 $2^\circ C/h$ 인 경우에는 용액으로부터 "123" 초상(primary crystal)이 석출되면서 액상의 조성은 액상선을 따라 공정 조성(eutectic composition)으로 변하게 되어 공정 반응 온도에서 이 액상으로부터 "123", $BaCuO_2$ 그리고 CuO 가 동시에 생성되는 공정반응(ceutectic reaction)이 진행되는 유사 평형고화(quasi-equilibrium eutectic)가 일어날 것으로 주장하였다. 그리고 냉각속도가 $10^\circ C/h$ 인 경우에는 공정반응 온도 이상에서는 냉각속도가 $2^\circ C/h$ 인 경우와 마찬가지로 현상이 일어나지만 공정 반응 온도 이하에서는 그 냉각 속도가 빠르기 때문에 앞의 경우와 같은 유사 평형 고화가 일어나지 않고 분리 공정 반응(divorced eutectic)이 일어난다고 주장하였다. 이는 냉각 속도가 빨라 공정반응 온도 이하에서도 $BaCuO_2$ 와 CuO 는 생성되지 않고 "123"상만이 계속 생성되면서 액상의 조성은 Fig. 2에 점선으로 표시된 액상선을 따라 b로 표시된 조성까지 변하고, 그 후에 Ba와 Cu가 과포화된 조성 b의 액상으로부터 $BaCuO_2$ 와 CuO 만이 생성되므로 결국 초상인 "123"와 $BaCuO_2$ 그리고 CuO 가 분리되어 생성된다는 설명이다.

그러나 분리 공정 반응은 $AJ-Mg^{5)}$, $Cu-Ag^{6)}$, $Sn-Al^{7)}$ 그리고 $Cu-Pb^{8)}$ 등의 이성분계 금속화합물의 용액을 고화시킬 때 적용되는 이론으로 다음과 같이 알려져 있다³⁻⁸⁾. Fig. 4에서 X로 표시된 조성의 용액을 냉각시킬 경우, 먼저 초상인 α 상이 석출되면서 액상의 조성은 액상선을 따라 변화하고 공정 반응 온도에 이르면 초상인 α 상

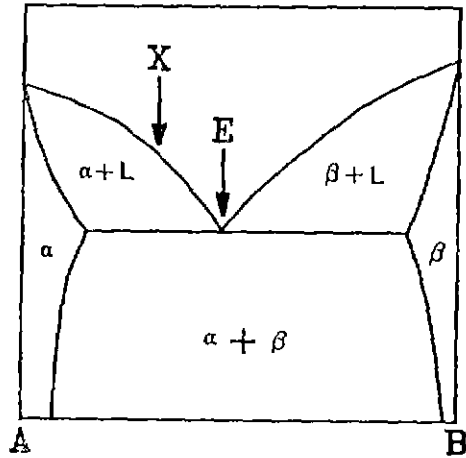


Fig. 4. Typical binary phase diagram.

과 공정 조성 E를 갖는 액상이 공존하게 될 것이다. 냉각이 계속되면 공정 반응이 일어나서 이 액상으로부터 α 와 β 상이 새로이 생성되어야 하는데 이 때 α 가 초상으로서 이미 존재하고 있기 때문에 새로이 생성되는 α 상의 석출이 β 상의 석출보다 훨씬 용이하여 α 상이 먼저 생성된 후 β 상이 생성되는 분리 공정 반응이 일어나게 된다. 이와 같은 반응으로 얻어지는 미세 조직은 일반적인 공정 반응으로 생성되는 층상 구조(lamella)와는 구별되므로 이 반응을 분리 공정 반응이라 부른다. 특히 X가 A쪽에 가까울수록 공정 조성의 액상으로부터 새로이 생성되는 α 상이 이미 석출되어 있는 같은 α 상 위에 쉽게 석출되므로 분리 공정 반응은 더욱 용이해진다.

이러한 분리 공정 이론이 상기 논문에서 택한 조성의 용액을 냉각시킬 때에도 적용될 수 있는가를 Fig. 3을 근거로 해석해 보면 다음과 같다. C로 표시된 조성의 용액(상기 논문의 실험 조성)을 냉각시키면 "123" 초상이 생성되면서 액상의 조성이 액상선을 따라 공정 조성으로 변하게 되고 공정 반응 온도에서는 소량의 "123" 초상과 다량의 액상(lever rule에 의해 액상이 대략 80% 이상일 것으로 추정됨)이 존재하게 된다. 따라서 이 경우는 앞서 살펴본 바와 같이 분리 공정 반응이 일어나기 쉬운 조건인 다량의 "123" 초상이 공정 온도에서 존재하는 상황은 아니므로 $BaCuO_2$ 와 CuO 의 핵생성이 억제되면서 "123"만 먼저 생성되는 분리 공정 반응은 일어나기 어려울 것으로 생각된다. 또한 상기 논문에서는 P. Gordon⁹⁾의 주장을 인용하여 과냉각도가 큰 경우인 $10^\circ C/h$ 로 냉각했을 때에 이

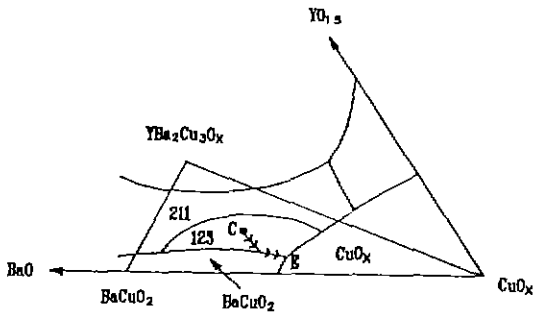


Fig. 5. Liquidus surface in the system $YO_{1.5}$ -BaO-CuO³⁾.

리한 분리 공정 반응이 일어날 수 있다고 주장하였으나 10°C/h와 2°C/h로 주어진 냉각 속도의 차이가 분리 공정 반응(divorced eutectic)과 유사 평형 고화(quasi-equilibrium solidification)로 결정 성장 과정을 구분할 수 있을 정도인지는 매우 의문스럽다.

여하튼 상기 논문의 결정 성장 과정은 Fig. 5³⁾와 같은 삼성분계 상태도를 이용하여 새로이 해석되어야 할 것으로 생각된다. 즉, Fig. 5의 C(상기 논문의 실험 조성)로 표시된 조성의 용액을 냉각시키면 초상인 "123"가 석출되면서 액상의 조성은 화살표(YBa₂Cu₃O_x와 조성 C를 잇는 Tie Line의 연장선)를 따라 변하게 되며 액상의 조성이 BaCuO₂의 초정 영역과 만나게 되면 "123"상과 함께 BaCuO₂상이 생성되기 시작할 것이다. 냉각이 계속되면 액상의 조성은 "123"와 BaCuO₂의 초정 영역의 경계선을 따라 변하여 삼성분계 공정 반응 조성인 E에 이르게 되고 이 때부터는 "123"와 BaCuO₂ 그리고 CuO가 삼성분계 공정 반응에 의하여 동시에 생성될 것으로 생각된다. 결론

적으로 상기 논문에 실린 상태도 Fig. 2는 Fig. 3과 같이 수정되어야 하며, 분리 공정 이론을 "123" 산화물의 결정 성장 과정에 대해 적용하는 것은 무리인 것으로 생각된다.

REFERENCES

1. Kun-Ho Orr, Ho-Kun Kim and Jung-Jae Myung, "Growth of Superconductor YBa₂Cu₃O_{7-x} Single Crystal by Flux Method," *J. Kor. Cer. Soc.*, **27** (1) 48-54 (1990).
2. R.S. Roth, K.L. Davis and J.R. Dennis, "Phase Equilibria and Crystal Chemistry in the System Ba-Y-Cu-O," *Adv. Cer. Mat.*, **2** (3B) 303-12 (1987).
3. T. Aselage and K. Keefer, "Liquidus Relations in Y-Ba-Cu Oxides," *J. Mater. Res.*, **3** (6) 1279-91 (1988).
4. D.R. Clarke, T.M. Shaw and D. Dimos, "Issues in the Processing of Cuprate Ceramic Superconductors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (7) 1103-13 (1989).
5. P. Gordon, *Principles of Phase Diagrams in Materials Systems*, McGraw-Hill, p.158 (1968).
6. F.N. Rhines, *Phase Diagrams in Metallurgy*, McGraw-Hill, p. 37-44 (1956).
7. G.A. Chadwick, *Metallography of Phase Transformations*, Butterworth, p 145-47 (1972).
8. A. Prince, *Alloy Phase Equilibria*, Elsevier, p. 98 (1966).