

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

김 호 건

한양대학교 화학과

(1990년 7월 20일 접수)

### Reply on "Growth of Superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Single Crystal by Flux Method"

Ho-Kun Kim

Dept of Chemistry, Hanyang University

(Received July 20, 1990)

우선 평형 상태도에 대한 답변입니다. 본 논문에서 이용한 상태도(의견서 Fig. 2)와 T. Aselage 등이 제안한 상태도(의견서 Fig. 3)를 비교하면 모든 화합물과 공정점, 공정점 등의 상대적 위치는 같으나 고용영역이 있고(Fig. 2) 없는(Fig. 3) 것만 다르며, 본 연구의 조성에서 123이 초정임이 표시되어 있습니다. 따라서 본 연구에서 조성(c)을 표시하고 결정의 석출과정을 유추하는 데는 본 논문의 상태도(Fig. 2)를 이용하여도 하등 불합리한 점이 없습니다. 단 상태도의 왼쪽 끝 성분인  $YO_{1.5}$ 는  $Y_2BaCuO_5$ 가 잘못 표기되었습니다. 다성분계에서 화학양론적 화합물이 반드시 고용영역을 가진다는 것은 간단한 열역학에 의하여 증명할 수 있습니다.<sup>1)</sup> 따라서 예를 들면 2성분계 평형상태도에서 한 화합물을 직선으로 그리려면 그 화합물의 고용량이 매우 적어서 이를 직선으로 근사해도 무방하다는 엄밀한 증명이 필요합니다. 이러한 검증이 되지 않을 때에는 일반적으로 고용영역(점선 등)을 표시해 주는 것이 타당합니다.

다음에 분리공정(diverged eutectic)에 대하여 답변하겠습니다. 비평형 결정성장과정인 분리공정이 일어나기 위하여는 과냉각도가 크다는 조건 외에 초상인  $\alpha$  상의 성장이 정상상태(steady state)로 이루어질 것이 필요합니다. 정상상태는 결정성장 중 결정 전면으로 배출되는 용질( $\beta$ )의 양과 용액 증으로 확산되어 나가는 용질의 양이 같을 때 이루어지는 것으로서 결정성장속도가 매우 느릴 때에는 잘 형성되지 않습니다.<sup>2,3)</sup> 또한 결정성장시 용액

의 양이 충분히 존재해야 합니다 용액 양이 적을 경우에는 배출되는 용질이 용액 증으로 충분히 확산될 수 없으므로 정상상태가 이루어지지 않으며  $\alpha$ 의 성장이 계속되지 않고  $L \rightarrow \alpha + \beta$ 의 공정반응이 일어나게 됩니다(steady state의 final transient에 해당). 본 연구에서는 냉각속도 10°C인 경우에 분리공정이 일어나기 위한 위의 조건이 충족된다고 추정하였으며 실험결과(석출된 결정상 분석)를 설명하기 위하여 이 이론을 적용한 것입니다. 의견서 내용 중 초상인  $\alpha$  상이 먼저 석출되므로 계속해서  $\alpha$  상 핵형성이 용이하기 때문에 분리공정이 이루어진다면 off eutectic composition의 모든 경우에 분리공정이 일어나야 할 것입니다. 의견서에서 분리 공정의 예로서 지적한 Cu-Ag 계와 Cu-Pb 계의 경우는 terminal solid solution을 포함하는 false eutectic system과 monotectic system으로서 일반적인 공정이론을 적용할 수 없습니다. 결과적으로 얻어지는 미세구조가 특정한 고화조건하에서 분리공정 조직과 유사한 조직이 얻어진다 결정성장 mechanism이 다릅니다. 이들 경우에는  $\alpha$  상의 핵형성 용이성과 남아있는 용액의 양의 적을 것 등의 조건이 필요합니다.

다음에 냉각속도에 대하여 답변하겠습니다. 이 문제에 있어서는 결정성장속도, 결정의 용융 entropy(entropy of melting), 용액중 각 성분의 확산계수 등에 대한 엄밀한 검토가 있어야 할 것이 분명합니다. 그러나 일반적으로 산화물의 경우는 금속과 비교하여 용융 entropy가 크고 용

액 점도가 높기 때문에 공정계의 고화에서 lamellae, rod 등의 미세구조를 가지는 공정조직이 얻어지기 어려운 것으로 되어 있습니다. 또한 이러한 공정조직을 얻기 위하여는 금속에 비하여 매우 느린 속도로 결정을 성장시켜야 하며, 특히 어떠한 성장속도를 경계로 하여 미세구조가 바뀌는 것이 알려져 있습니다. 예를 들면  $MgO-MgAl_2O_4$  계의 공정고화에서는 고화속도  $2.0cm/h$  이하에서만 lamellae structure 가 얻어지며 고화속도가  $2.0cm/h$  보다 클 경우에는 colony structure 또는 discontinuous structure 가 형성됩니다.<sup>4)</sup> 이러한 성장속도의 경계치는 보고예가 많고 특히  $Bi_2O_3-6Bi_2O_3 \cdot SiO_2$  계에서는 성장속도  $0.05cm/h$  에서도 분리공정 조직이 얻어지고 있습니다.<sup>5-7)</sup> 따라서 본 연구의 경우에도 미세구조가 바뀌는 성장속도의 경계치가 있을 수 있고 이를 냉각속도  $2^\circ C/h$  로 추정할 것이며, 이 경우에 얻어진 실험 결과(석출 결정상 분석결과)를 유사평형고화과정으로 설명한 것입니다.

결정성장이 평형과정으로 이루어진다면 본 연구의 경우 결정석출과정이 3성분계 평형상태도에 의거하여  $123 \rightarrow 123 + BaCuO_2 \rightarrow 123 + BaCuO_2 + CuO$  의 순으로 이루어지며 이 과정은 냉각속도에 무관할 것으로 판단됩니다. 그러나 우리가 실험실에서 이를 수 있는 모든 결정성장과정은 비평형과정이며 또한 본 연구의 실험결과로부터 본 연구에서는 평형고화과정을 배제하였습니다.

## REFERENCES

1. P. Gordon, "Principles of Phase Diagrams in Materials System," p.49, McGraw-Hill, (1986).
2. M.C. Flemings, "Solidification Processing," p. 36, McGraw-Hill, (1974).
3. B. Chalmers, "Principle of Solidification," p.128, John Wiley & Sons (1971).
4. F.L. Kennard, R.C. Bradt and U. S. Stubican, "Eutectic Solidification of  $MgO-MgAl_2O_4$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, p.566 (1973).
5. D. Michel. Y. Rouaux, M. Perezylorba, "Ceramic Eutectics in the System  $ZrO_2-Ln_2O_3$  (Ln = Lnathanide)," *J. Mater. Sci.*, **15**, 61 (1980).
6. K.P. Gupta, In "Treatise on Materials Science and Technology(F.Y. Wanged.)," Vol 9, p.305, Academic Press, (1976).
7. T. Kokubo and H. Kim. "Directionally Solidified  $Bi_2O_3-6Bi_2O_3 \cdot SiO_2$  Eutectic," *J. Mater. Sci.*, **21**, p.1441 (1986).