

## hBN-cBN상평형선의 변위에 미치는 고용산소의 영향

리영섭, 리주연

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《기계공학, 금속공학, 열공학, 재료공학을 비롯한 중요부문 기술공학들을 빨리 발전시키고 그 성과를 여러 경제부문에 적극 받아들여야 합니다.》

질화붕소합성과정에서 산소는 4원자%까지 고용될수 있다.[2] 선행연구[3-5]에서는 전자에네르기손실스펙트럼분석, 오제스펙트럼분석결과와 산소농도에 따라서 살창상수가 변한다는데로부터 산소는 질화붕소결정의 질소와 치환하는 방법으로 고용된다는것을 확증하였다. 또한 질화붕소결정내부에 산소가 고용될수 있다[6]는것을 이론적으로 설명하였다.

우리는 상평형선의 변위에 미치는 질화붕소속에 고용된 산소의 영향을 고찰하였다.

초고압하에서의 합성실험은 밀폐된 고압실안에서 진행되므로 고압실안에서 여러가지 물리화학적과정이 진행되는 동안 BN속에 용해된 산소의 함량은 변하지 않는다고 가정한다. 그리고 산소가 고용된 계를 B-O결합과 B-N결합들의 연속고용체라고 가정한다.

이때 산소의 용해로 하여 생긴 B-O결합의 농도를  $x_{BO}$  라고 하면 B-N결합의 농도는  $1-x_{BO}$  로 된다.

산소가 고용된 hBN의 열역학적포텐셜을  $G_{BN(O)}^h$ , cBN의 열역학적포텐셜을  $G_{BN(O)}^c$  라고 하면 hBN과 cBN의 상평형조건은 다음과 같이 표시된다.

$$G_{BN(O)}^h = G_{BN(O)}^c \quad (1)$$

통계물리학의 이론에 의하면  $G_{BN(O)}^h$ 와  $G_{BN(O)}^c$  들은 다음과 같이 표시된다.

$$\begin{aligned} G_{BN(O)}^h &= G_{BN}^h(1-x_{BO}) + G_{BO}^h x_{BO} + RT[x_{BO} \ln x_{BO} - (1-x_{BO}) \ln(1-x_{BO})] + E_m^h x_{BO}(1-x_{BO}) \\ G_{BN(O)}^c &= G_{BN}^c(1-x_{BO}) + G_{BO}^c x_{BO} + RT[x_{BO} \ln x_{BO} - (1-x_{BO}) \ln(1-x_{BO})] + E_m^c x_{BO}(1-x_{BO}) \end{aligned} \quad (2)$$

여기서  $G_{BN}^h$ 와  $G_{BN}^c$ 는 각각 hBN과 cBN의 열역학적포텐셜,  $R$ 는 기체상수,  $T$ 는 온도,  $E_m^h$ 와  $E_m^c$ 는 각각 hBN과 cBN에서 질소가 산소와 치환되었을 때의 에네르기차이다.

식 (1), (2)로부터 다음의 식을 얻는다.

$$G_{BN}^h(1-x_{BO}) + G_{BO}^h x_{BO} + E_m^h x_{BO}(1-x_{BO}) = G_{BN}^c(1-x_{BO}) + G_{BO}^c x_{BO} + E_m^c x_{BO}(1-x_{BO}) \quad (3)$$

$$(G_{BN}^c - G_{BN}^h)(1-x_{BO}) + (G_{BO}^c - G_{BO}^h)x_{BO} + (E_m^c - E_m^h)x_{BO}(1-x_{BO}) = 0 \quad (4)$$

이제  $E_m^c$ 와  $E_m^h$ 는 각각  $-280$ ,  $-200\text{kJ/mol}$ ,  $(G_{BO}^c - G_{BO}^h) = (G_{BN}^c - G_{BN}^h) + 108\text{kJ/mol}$  이라는것[2]을 고려하면 식 (4)는 다음과 같이 표시된다.

$$(G_{BN}^c - G_{BN}^h) - 80 \cdot x_{BO}(1-x_{BO}) + 108 \cdot x_{BO} = 0 \quad (5)$$

여기서  $(G_{BN}^c - G_{BN}^h) = \Delta G$  라면  $\Delta G$ 는 다음과 같이 표시된다.

$$\Delta G = \Delta H(0, 298) - T \cdot \Delta S(0, 298) + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT + \int_0^p \Delta V dp \quad (6)$$

간단히  $\Delta C_p = 0$ ,  $\Delta V = \text{일정}$  이라고 가정하자. 열역학적량들에 대한 자료[1]를 식 (6)에 대입하면 다음과 같은 상평형선을 얻는다.

$$P[\text{GPa}] = 0.794 + 0.002 \cdot 2 \cdot T[\text{K}] + 6.6x_{\text{BO}} - 18.87x_{\text{BO}}^2 \quad (7)$$

식 (7)을 리용하여 B-O결합의 농도( $x_{\text{BO}}$ )를 변화시키면서 상평형선을 고찰(그림 1)하여보면 B-O결합농도가 증가함에 따라 상평형선이 상승한다.

합성온도가 1800K일 때 용해된 산소의 농도에 따르는 상평형압력은 그림 2와 같다.

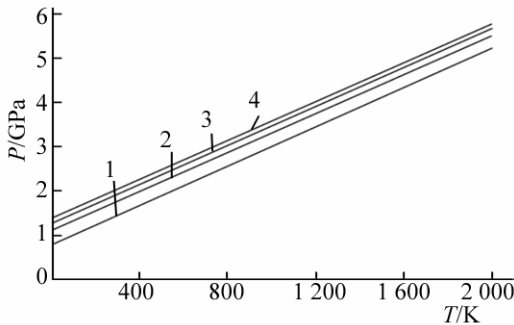


그림 1. B-O결합농도에 따르는 상평형선  
1-4는 B-O결합농도가 각각 0, 5, 10, 15%인 경우

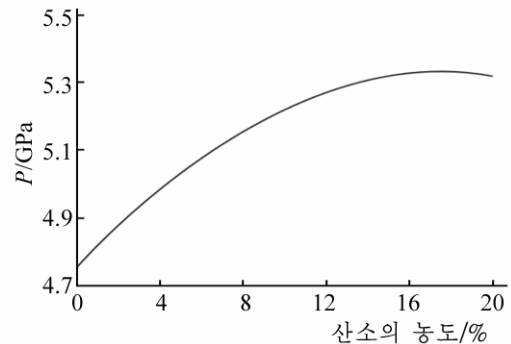


그림 2. 산소의 농도에 따르는 상평형압력

그림 2에서 보는바와 같이 질화붕소속에 용해된 산소의 농도에 따라서 상평형압력은 현저히 증가한다.

이와 같이 질화붕소결정속에 산소가 고용되면 hBN-cBN의 상변환압력이 높아진다.

## 맺는 말

고압고온합성과정에 출발시료에 산소가 있으면 산소는 BN속에 들어가 질소원자와 치환하는 방법으로 BN속에 고용되게 되며 고용된 산소는 hBN으로부터 cBN전환과정에 cBN결정속에 그대로 남아있으면서 hBN-cBN상변환압력을 높인다.

## 참고 문헌

- [1] 김수건; 초고압물리학, 김일성종합대학출판사, 46, 주체104(2015).
- [2] V. Z. Turkevich et al.; Diamond and Related Materials, 8, 2032, 1999.
- [3] H. Hubert et al.; 12th Int. Symp. on Boron, Borides and Related Compounds, Baden, 56, 1996.
- [4] V. M. Perevertailo et al.; J. Superhard Mater., 16, 18, 1994.
- [5] M. Bezhenar et al.; Diamond and Related Materials, 8, 406, 1999.
- [6] T. A. Abtew et al.; Physical Review Letters, 113, 136401, 2014.

## **Effect of the Dissolved Oxygen on the Shift of hBN-cBN Phase Equilibrium Line**

*Ri Yong Sop, Ri Ju Yon*

We have found that formation of oxygen solid solutions in hexagonal and cubic boron nitrides causes the hBN-cBN phase transition pressure to increase.

Key words: phase equilibrium line, oxygen solid solution