Journal of the Korean Vacuum Society
Vol. 5, No. 4, December 1996, pp. 387~390

백금 결정 성장시 줄무늬 구조 제어

이종용 · 송기영 · J. Vuillemin*

한남대학교 물리학과, 대전광역시
(1996년 4월 8일 접수)

Controlling striated structure in Pt with RF zone refining method

C.Y. Lee, K.Y. Song and J.J. Vuillemin*

Department of Physics, Hannam Univ. Taejon, Korea
**Department of Physics, U. Arizona, Tucson, AZ 85721, USA*
(Received April 8, 1996)

요 약 – 백금 결정을 고주파(RF) 부유띠 용융법에 의하여 성장 시켰으며 성장하는 동안 직류 전류를 걸어 줌으로써 백금에서 나타날 수 있는 하부구조의 개선을 도모하였다. 직류 전류와 성장 방향에 따라 백금 결정을 성장 시킴에 있어서 하부 구조에 영향을 준다는 것이 확인되었다. 백금 결정에 있어서의 줄 무늬 구조는 불안정하였으며 이것은 어닐링 방법에 의해서도 제거 될 수 있다는 결과를 얻었다.

Abstracts – The study has been performed that the high purity of platinum crystal was grown by rf floating zone refined technique. Direct electric current was also present to examine the controlling striated structure during the sample grown. It has been proved that current and orientation could affect suppression of the striation structure in Pt. Substructure in Pt was thermally unstable and was able to be removed by the annealing technique.

1. 서 론

결정체의 전기, 전자적인 특성을 연구함에 있어서 고순도의 단결정 물질을 사용해야 하는 것이 반드시 필요하다. 본 연구에서는 단결정체를 성장시키기 위하여 순도가 높은 백금 금속을 사용하였으며, 백금 결정체 내부에 생기는 줄무늬 구조를 제어하고자 몇가지 방법을 사용하였다. 줄무늬 구조란 금속을 성장시킬때 가끔식 나타나는 주성장 방향과 입자 계면 사이에 아주 작은 각도를 갖는 하부 구조로 형성되게 된다. 정제된 띠 금속선의 경우에는 이러한 입자 계면들은 축상으로 진행하며, 일반적으로 금속에서는 성장축에 대하여 서로 연관을 가지고 있다. 이것은 10° 미만이거나 또는 아주 적은 각도(1° 정도)로 기울어진 입자들로 분할되기도 한다[1]. 이러한 효과를 줄무늬(striation)이라고 하며 또는 행렬 무늬(lineage)라고도 한다. 줄무늬 또는 행렬 무늬 구조에서의 기울림 각을 전위망들 (dislocation networks)로 설명할 수는 있으나, 근본적인 전위의 원인에 대해서는 아직 완전히 이해되어 있지 않다[2, 3].

앞서 말한 결함을 가진 하부 구조를 제거하기 위하여서 이미 보고된 대부분의 방법들 처럼 금속 결정체를 성장하는 경우에 있어서 단지 고주파 부유띠 방법(Radio Frequency Floating Zone Technique: RF FZT)만으로는 충분하지 않다는 것으로 알려져 있다[1, 4]. 이와 더불어, 금속성 결정들에 대한 성장 방법 중의 하나인 열전 효과를 사용하는 방법의 경우에는 세심한 주의를 필요로 하고 있다.

본 논문에서는 백금 결정체를 RF FZT 방법에 의하여 결정학적인 주 방향을 따라 성장시키고 백금에서의 이러한 줄 무늬를 없애기 위하여 백금 결정을 성장시키면

서 동시에 직류 전류를 사용한 효과 그리고 열적으로 불안정한 백금 결정 시료에 대하여 소둔 방법에 의한 결함 제거 효과를 연구하였다.

2. 실험 방법

준비된 백금 씨결정과 단결정 백금 시료는 99.999%의 고순도를 가진 직경 1 mm의 금속선으로 사용하였다. 이러한 순도가 높은 금속선[5]을 가지고 rf 도가니에서 부유띠 용융에 의한 방법으로 백금 결정을 성장 시켰다. 본 실험에 사용한 rf 도가니는 출력이 최대 10 KW로써 450 kHz 근처에서 작동 시켰으며 백금 결정을 성장할때 고순도(99.9999%) 헬륨 가스를 이용하여 진공도를 높였고, 이때 성장로 내부는 대략 10^{-6} torr 수준으로 하였다.

본 연구에서 백금 결정을 성장시킬때 사용한 도가니는 1회에 2 또는 3 cm 정도를 성장시킬 수 있는 용량을 지닌 것으로써 그 개략도는 그림 1 과 같다.

백금 결정은 산소와 반응을 쉽게 하지 않으므로 우선 공기 중에서 한 번 정제한 후에 본 실험을 하였으며, Peltier heat를 조사하기 위하여 시료와 씨결정 고정대를 각 전극으로 사용하였다. 또한, 백금 결정의 순도를 측정하기 위하여 잔류 저항값의 비(resistance ratio)를 측정하였으며 이때의 잔류 저항값의 비는 백금 내부의 전위들을 소둔 방법으로 제거 한 뒤, 4 K와 300 K에서의 비로써 계산하였다. 백금 결정을 성장할 때는 원 상태의 씨결정 백금 금속을 사용 하였고, 결정의 주 성장축으로부터 2° 정도 이내 오차로 조정할 수 있었다.

시료의 성장을 끝낸 다음, 줄 무늬 구조는 라우에 배면 X-선 반사무늬 사진으로 조사하였다. 이 방법은 기울어진 각에 대하여 해상도를 20 min/arc 정도로써 측정할수 있는 것이다. 도가니 내에서는 단결정을 성장할때 속도의 변화량을 1.0~2.0 mm/min 하였으며 이것은 백금 결정을 성장할 때 하부 구조에는 거의 영향을 주지 않기 때문이다. 백금 결정의 성장을 마친 후, 백금 결정이 산소와 잘 반응을 하지 않으므로 어닐링을 하는 경우에는 1600°C로써 용해 온도에 가까운 띠를 움직이면서 2-3 시간 동안 하였으며(이때 진공도는 10^{-3} torr) 이러한 어닐링 방법은 일반적으로 성장할 때에 나타나는 줄 무늬 구조에 대한 양을 충분히 줄일 수 있도록 조절하는 진행과정이다.

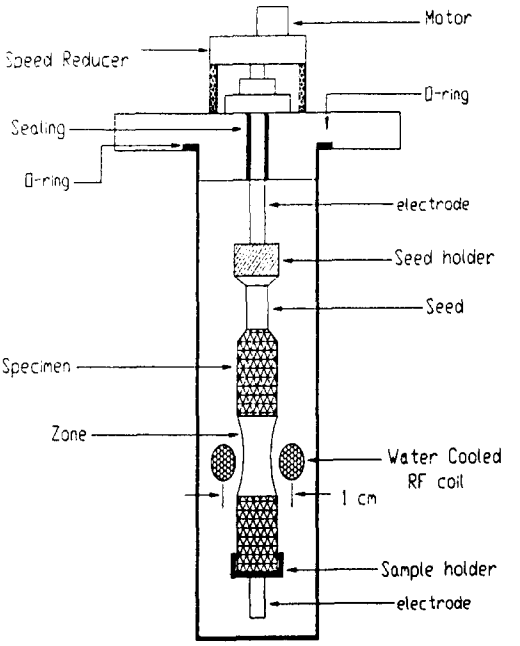

Fig. 1. Schematic diagram of the RF furnace.

3. 실험 결과 및 고찰

Peltier heat를 위하여 전류로 인한 열전 효과는 용해된 - 띠의 고상 및 액상 경계면 근처에서 온도 분포에 영향을 주고 있다고 알려진 바와 같이[6] 백금 결정을 성장하면서 동시에 직류 전류를 걸어 결정을 성장시키는 동안 하부 구조를 억제 시키는 요인으로 작용하게 했다.

그림 2와 3은 각각 줄무늬 구조로 된 하부 구조를 가진 씨결정 [111]의 X선 라우에 반사무늬와 줄 무늬 구조로 된 씨 결정을 가지고 백금 결정을 성장시킨 [100]에 대한 X선 Laue 반사무늬이다. 이때 시료는 X선 입사에 대해 수직으로 놓았으며, 방향은 Greninger chart를 이용하여 결정하였다. 그림 2에서 보여주고 있는 바와 같이 처음에 결정을 성장 시키기 전의 씨결정은 하부 구조에 있어서의 줄 무늬 구조를 나타내고 있으나 성장할때 성장축을 변경시키고 전류(정, 부방향)를 보내면 그림 3에서와 같이 결정 성장 시료는 줄무늬의 하부 구조를 전혀 나타내지 않는다.

표 1은 그림 2에서 보여주는 줄무늬 구조인 하부 구조를 가진 씨결정을 이용하여 여러가지 방법으로 성장시킨 횟수를 나타낸 것이다. 특히 표 1은 이미 확실하게 보이는 하부 구조를 가진 [111] 씨결정으로 부터 성장된

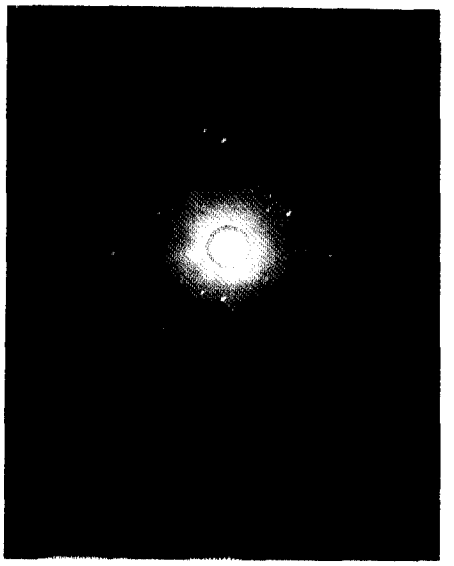

Fig. 2. X-ray back-reflection Laue pattern of the original [111] Platinum striated seed (99.999%). The incident direction of the X-ray was perpendicular to the [111] Pt seed wire.

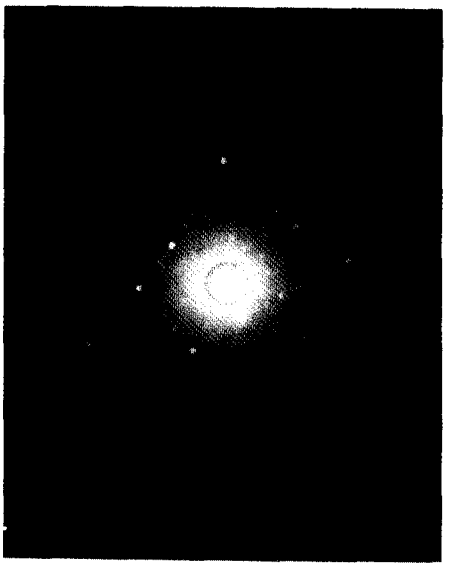

Fig. 3. X-ray back-reflection Laue pattern of the [100] grown sample with the striated seed. The incident direction of the X-ray was perpendicular to the [100] Pt seed wire.

같은 구조를 가진 백금 결정체의 갯수와 단 결정 갯수, 그리고 시료를 성장 할때 결정 방향 및 전류의 극성에 대한 효과를 보여주고 있다. 이때 전류 방향은 시료를 성장하는 것과 동일한 방향으로 전류의 플러스 방향을 정 방향으로 정의했다. 표 1에서 정 방향으로 전류를 보내며 [111] 방향을 따라 성장 되는 결정은 씨결정으로부터 생긴 하부 구조의 영향을 다른 방향보다 더 많이 받는 것을 알 수 있다. 이 경우에는 정 방향에서 전류의 밀도가 2546 A/cm^{2}에 대하여, 백금이 성장하는 동안에 띠의 늘어진 모서리(trailing edge of zone)에서의 고체의 온도 구배는 광도 온도계로 측정하면 대략 70°C/cm 정도였다. 전류의 방향을 반대로 하였을 경우에는 성장하는 동안에 띠의 늘어진 모서리(계면에서의 고상 근처)에서의 고체의 온도 구배는 대략 150 °C/cm가 되었다. 그리고 결정을 성장하는 반대 방향으로 전류를 보내면서 [111] 방향을 따라 성장 시키면 성장된 시료는 줄무늬 구조가 정 방향으로 전류를 보내서 성장 시킬때 보다는 적은 횟수로써 나타났다. 즉 Peltier 효과로 인하여 온도의 분포가 정 방향과 부 방향에서 두배 정도 다르게 됨을 알 수 있으며 이 효과 때문에 씨결정에서와 같은 하부구조를 이용하여 단결정을 성장 할때 씨결정과 같은 구조에 대한 제어가 가능함을 보여준다. [100]와 [110] 방향의 결정은 [111] 방향의 결정보다 전류의 극성 효과에 대하여 영향을 적게 받으며 줄 무늬 구조도 아주 드물게 나타남을 알 수 있다. 특히 [100] 방향의 결정은 성장할 때에 전류의 극성에 전혀 영향을 받지 않고 있음을 표 1에서 보여 주고 있다. 이것은 [111] 방향인자(orientation factor)가 백금 결정을 성장 할때에 있어서 Peltier heat에 대하여서는 [100] 나 [110] 보다 많은 영향을 받으며, 동시에 씨결정에서 보여지는 줄무늬 구조의 나타남을 도와주고 있다는 것을 암시하게 된다. 하지만 씨결정 금속을 소둔하여 하부 구조를 제거한 후에 단결정이 된 씨결정 금속선의 직경을 성장 하려는 금속선의 직경보다 작게 만든 다음 [111] 백금 결정을 성장시킬때

표 1. The effect of current directions and orientations on the number of striated structure in Platinum crystal.

방 향	전류방향	성장결정수	줄무늬 구조를 가진 결정수
[100]	정	4	없음
	부		없음
[111]	정	4	9
	부	9	4
[110]	정	9	1
	부	4	없음

에는 전류의 정 방향에서도 하부 구조가 생기지 않은 단결정 백금을 성장시킬 수 있음을 알게 되었다. 이것은 결정을 성장할때 처음의 씨결정의 구조에 의한 영향을 크게 받는다는 것을 보여주고 있다.

표 1에서 보여준 하부 구조가 없이 성장된 [111] 백금 결정의 몇가지 전자기적 특성들은 이미 본 저자중 한사람에 의해 보고되었으며[7, 8], 이러한 전자기적 특성들은 순수한 백금 결정을 성장시킬 수 있다는 명백한 사실을 보여주고 있다. 즉 결정에 대한 De Haas-Van Alphen(DHvA) oscillation에서 dephasing(e.g., beats)이 나타나지 않기 때문에 이 결정은 줄무늬 구조가 전혀 없음을 증명하고 있다.

잔류저항의 비 즉 300 K에서의 저항과 4 K에서의 저항값의 비를 계산한 결과는 대략 10,000 이었다. 또한, 잔류 저항에 의하여 측정된 값을 비교하여 보면 하부구조를 가진 결정과 하부구조가 생기지 않은 결정이 같은 비를 나타내었다. 그러므로 하부구조는 측정이 가능한 저항으로는 표현되지 않으며, 저항값의 비에는 영향을 크게 미치지 않고 있음을 나타내고 있다. 공기 중에서 백금의 평형 농도 근처 온도인 1500°C까지 올렸다가 담금질 (quench)하기 위하여 상대적으로 천천히 내린 후 quenched-in에 의한 빈자리 농도를 잔류 저항 값으로 측정하여 보면, 빈자리의 경우 cm^2 당 10^6의 전위보다 적은 값이었다[8].

4. 결 론

고주파 부유띠 용융 방법에 의한 줄무늬 구조에 대한 제어는 온도 분포에 대한 영향을 주기 위하여 백금의 결정화되는 계면에서 Peltier heat를 사용함으로써 가능함을 알게 되었다. 특히 결정을 성장하려는 방향이 [111]인 경우에는 성장 방향에 대하여 반대 방향으로 양(+)방향의 직류 전류를 보내면 백금 금속은 열전 효과에 의하여 하부 구조가 억제되는 경향을 보여 주었다. [111] 씨결정의 계면 근처에 있어서, 백금의 하부 구조는 구리와 같이 [111] 씨결정과 다른 성장 방향에 대해서는 전혀 또는 거의 나타나지 않는 경향이 있음을 알 수 있었다[9, 10]. 또한 백금 결정에 있어서의 줄무늬 구조는 열적으로 안정 상태가 아님을 알 수 있었고 이것을 용융 온도 근처의 소둔 방법에 의하여서도 이미 성장된 백금 결정의 이러한 하부 구조를 제어 할 수 있었다.

Acknowledgement

We wish to thank Physics Department at University of Arizona for their support for this research. The present work was supported by a Grant(1995) at Hannam University in Taejon.

참고문헌

1. B. Chalmers, Principles of Solidification, 305 (Wiley, NewYork, 1964).
2. T. Kuroda and A. Okawa, J. Crystal Growth 24/25, 403(1974).
3. T. Kobayashi, Y. Nishikawa and T. Imura, J. Crystal Growth **84**, 489(1987).
4. A. Modrzejewski and S. Wasowski, J. Crystal Growth **12**, 132(1972).
5. J. J. Vuillemin and N. B. Sandesara, Met. Trans. **B8**, 693(1977).
6. J. R. O'Connor, J. Electrochem. Soc. **108**, 713(1961).
7. A. Boufelfel, J. J. Vuillemin, R. M. Emrick, G. W. Crabtree and W. K. Kwock, Solid State Commun. **68**, 43(1988).
8. A. Khellaf, R. M. Emrick and J. J. Vuillemin, Phy. Rev. **B37**, 6717(1988).
9. J. J. Vuillemin and Chong Y. Lee, J. Crystal Growth **100**, 279(1990).
10. F. W. Young, jr., in: Tech. of Metals Res.,vol1-2, Ed. R. F. Bunshah (Wiley-Interscience, NewYork, 1968), p. 1133.