

연구용 결정 성장

허남정*

인하대학교 물리학과, 인천 남구 용현동 253, 402-751

(2011년 6월 2일 받음, 2011년 6월 22일 최종수정본 받음, 2011년 6월 22일 게재확정)

이 글에서는 응집물질물리 실험에 필수적인 소규모의 연구용 고순도 시료 제작에 있어 기본적인 사항들을 살펴본다. 연구자들이 쉽게 접근할 수 있는 시료 제작법들을 중심으로 제작 과정과 유의점등을 소개하려 한다. 가장 흔히 사용되는 고상소결법으로부터 시작하여 다양한 환경에서 다결정 및 단결정 제작에 필수적인 석영관을 이용한 시료 제작에 대해 설명하고 단결정 제작의 기초와 다양한 단결정 성장법에 대해서도 전반적으로 소개하여 시료 제작을 처음 접하는 연구자들의 이해를 돕도록 한다.

주제어 : 시료 제작법, 고상소결법, 단결정 성장

I. 서 론

응집물질물리 실험분야에서의 첫 단계라고 할 수 있는 결정 성장은 그 중요성에 비해서 체계적인 학습 없이 각 연구자들의 축적된 경험과 노하우의 전수를 통해 익히게 되는 것이 보통이다. 따라서 개개 시료에 대한 제작법은 어느 정도 숙지를 하고 있으나 결정성장의 기본적인 지식의 부족으로 전혀 새로운 시료를 제작할 시에는 많은 시행착오를 겪게 되는 것으로 보인다. 또한 응집물질물리분야에서 국제적으로 경쟁이 심해지면서 흥미로운 물성을 지니는 새로운 물질이 발견되었을 때 관련된 연구를 신속히 수행하기 위해서는 자신의 연구에 맞는 시료를 직접 제작해야 하는 경우가 많다. 이 경우 기존에 발표된 논문의 시료 제작법을 참고하게 되는데 대부분의 경우 그 설명이 상당히 제한적이기 때문에 실제로 그 제작법을 따라 시도하더라도 구체적인 부분에서의 최적조건을 찾지 못하여 어려움을 겪게 된다. 뿐만 아니라 기존의 제작법이 특별한 장비를 필요로 하는 경우나 연구자가 처음 접해보는 방법인 경우에는 시도해보지 못하는 경우도 있다. 따라서 본 해설 논문에서는 시료제작에 경험이 많지 않은 연구자를 대상으로 고가의 특별한 장비를 필요로 하지 않으면서도 연구에 필요한 양질의 소규모 결정 성장에 대해 구체적인 예를 들어 설명하고자 한다. 여기서 다루는 내용 또한 체계적인 결정 성장 메커니즘에 기반한 것이라기 보다는 대부분 저자의 경험에 의존한 것이기 때문에 최선의 방법으로 받아들이기 보다는 결정 성장의 출발점으로 참고하는 것이 바람직할 것으로 보인다.

여기서 모든 종류와 형태의 시료를 다루기는 어려우므로 시료의 종류는 대략 산화물, 황화물, 금속간 화합물(intermetallic

compound) 등의 무기물로 한정하기로 하고, 시료의 형태는 다결정(polycrystalline materials)과 단결정(single crystals) 시료로 한정해서 설명하려고 한다. 현재적 의미로 결정(crystal)이라 함은 원자들이 주기적인 배열상태를 가지고 있는 것을 말한다. 결정의 형태 중에서 다결정은 수십 μm 크기 이하의 작은 결정 알갱이들(grain)이 뭉쳐있는 시료를 말하고 보통 고상소결법(solid state reaction)으로 만들어지는 시료를 일컫지만 실제로 용융된(melt)후에 응고된(solidify) 경우에도 다결정 형태를 가지는 경우가 많다. 그리고 단결정은 대개의 경우 하나의 알갱이가 0.1 mm 정도 크기 이상이 되는 결정을 말한다고 볼 수 있는데 크기는 수십 cm크기의 단결정도 만들어진다.

본격적으로 시료제작을 다루기 전에 우선 시료의 화학조성과 관련해서 자주 접하게 되는 몇 가지 용어들을 살펴보자. 결정내의 원자들의 주기적인 배열의 결과로 결정의 화학식은 일반적으로 원소들간의 단순한 정수 비로 표현되는데 이를 화학량론(stoichiometry)라 한다. 이 화학식과 잘 일치하는 조성을 갖는 시료를 화학량론적인 시료(stoichiometric compound)라 할 수 있고 그렇지 않는 경우에는 비-화학량론적인 시료(non-stoichiometric compound)라 할 수 있다. 화학식을 따라서 초기 화학시약을 정량하여 시료를 제작하더라도 제작과정에서 일부 특정 원소가 소실된다면 만들어진 시료의 조성은 초기에 정량된 조성과 다를 수도 있다. 이 경우 초기에 정량된 조성을 명목상의 조성(nominal composition)라고 한다. 제작된 시료가 불순물(impurity)나 다른 상(phase)의 혼합이 없을 때 단일상(single phase)이라고 할 수 있다. 대부분의 시료는 두 개 이상의 원소가 합성된 화합물(compound)을 이루게 되는데, 예를 들어 두 개의 원소 A와 B가 $A_{1-x}B_x$ 와 같은 화합물을 이룰 때 조성 x 가 특정 값에서만 단일상이 될 때 이 화합물을 선상(line phase)라 하고 연속적인 조성 x 에

*Tel: (032) 860-7651, E-mail: nhur@inha.ac.kr

서 단일상이 될 때는 고용체(solid solution)를 이룬다 라고 한다. 또한 여기서 조성이 $0 \leq x \leq x_0$ 의 범위에서만 고용체를 이루고 x_0 이상의 조성에서는 화학적인 상 분리(chemical phase separation)가 일어난다면 x_0 를 용해도 한계(solubility limit)이라 한다.

이제 다결정 시료 제작법으로부터 시작하여 다양한 단결정 성장법에 대해 구체적으로 알아 보고자 한다. 거대 장비가 필요한 결정 성장법은 장비에 따라 그 방법과 조건들이 다르기 때문에 간략하게만 다루고 박스형 화로(box furnace), 튜브형 화로(tube furnace), 석영관(quartz tube) 봉인장비 등의 비교적 간단한 장비만으로 시도할 수 있는 시료 제작에 좀 더 초점을 맞춰 설명하고자 한다.

II. 본 론

1. 다결정 시료의 제작

다결정 시료는 주로 고상소결법(solid state reaction)으로 제작한다. 고상소결법은 기본적으로 고온에서 초기 화학시약들(starting materials)간의 고체상태에서의 반응에 의존하기 때문에 초기 화학시약의 상태가 분말형태인 경우에 적용될 수 있다. 금속 같이 덩어리 시료의 경우에는 분쇄하거나 줄(file)을 이용하여 갈아서 분말형태로 만들 수 있고, 연성(ductility)이 높아서 분말 형태로 만들기 어려운 경우에는 일단 다른 원소와 같이 녹여서 반응을 시켜 분쇄가 가능한 형태의 화합물로 만들어야 한다.

실제 고상소결법으로 시료를 제작할 때 유의할 점들을 살펴보자. 먼저 시료제작 순서는 산화물의 경우 다음과 같은 과정을 따르는 것이 보통이다[1]: 정량(weighing) → 혼합(mixing) → 펠릿 만들기(pelletizing) → 하소(calcination) → 분쇄(grinding) → 펠릿 만들기 → 소결(sintering) → 분쇄 → 펠릿 만들기 → 소결 → 풀림(annealing). 이 과정 중 밑줄 친 과정은 시료에 따라 불필요한 경우도 있다. 하소 과정은 초기 화학시약 중에 포함될 수 있는 탄산염(carbonate)에서 탄소 같은 휘발성 성분을 없애는 과정이다. 풀림 과정은 시료 제작 후에 변형(strain)을 완화해주고, 원자들간의 정렬(ordering)을 좋게 하거나, 알갱이(grain) 크기를 증가시키거나, 산소나 아르곤 가스분위기에서 가열하여 산소의 조성을 조절하는 등 다양한 목적에서 행해진다. 초기 화학시약은 99.999% 정도의 순도를 가진 경우가 많으므로 이와 같은 순도를 시료 제작 과정에서 유지하기 위해 많은 주의가 요구된다. 시료 제작하는 공간의 청결을 유지해야 함은 물론이고 화학시약의 보관병에 쌓일 수 있는 먼지가 보관병에 유입되지 않도록 주의해야 한다. 또한 시약용 주걱(spatula)은 한 시약을 정량할 때 사용한 후에는 반드시 청결히 한 후 다음 시약의 정량에 사

용해야 하고, 정량을 위해 일단 시약병에서 떠낸 시약을 다시 시약병에 되돌려 담는 것은 시약병 전체를 오염시킬 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다.

흡습성(hygroscopic)의 시약들(La_2O_3 , Nd_2O_3 , Y_2O_3 등)은 700~1100 °C 정도의 온도에서 건조하여 시약의 온도가 100 °C 정도로 완전히 식지 않은 상태에서 빨리 정량하는 것이 좋다. 흡습성의 시약은 공기중에 노출되면 계속 수분을 흡수하여 질량이 증가하므로 흡습성이 아닌 시약을 먼저 정량하고 흡습성의 시약을 마지막에 정량하여 공기중에 노출되는 시간을 최소화해야 한다. 막자 사발(mortar)과 막자(pestle)을 이용하여 시료를 분쇄할 때는 분말을 단순히 섞는다는 느낌보다는 각각의 알갱이(grain)를 작은 알갱이로 부순다는 느낌으로 분말을 갈아야 한다. 펠릿을 만들 때 사용하는 압축틀(press die)과 피스톤을 청소할 때는 질산이나 사포(sand paper) 알루미나 분말 등의 마모제를 사용하면 안 된다. 이들을 사용하면 압축틀과 피스톤 사이의 간격이 더 넓어져 더 많은 분말이 들러붙게 되어 제거하는 것이 더욱 어렵게 된다. 펠릿을 만들기 위해 프레스로 압축할 때 3/8인치 직경의 피스톤을 기준으로 첫 번째 소결을 위해서는 0.5 ton 정도의 힘을 가하고, 두 번째와 세 번째 소결을 위해서는 약 1 ton과 1.5 ton 정도의 힘을 각각 가하는 것이 좋다. 가하는 힘은 압



Fig. 1. Equipment and tools for the solid state reaction method (balance, mortar/ pestle, press die, press, and CIP tools).

력을 일정하게 하기 위해 피스톤의 넓이에 비례하여 증가시킨다. 압축틀과 피스톤을 이용하여 펠릿을 만든 후에 좀 더 고밀도의 다결정을 만들 필요가 있을 시에는 시료를 고무튜브에 넣고 수압을 이용하여 등방평형 압축(cold isostatic pressing: CIP)을 할 수도 있다. Fig. 1은 고상소결법에 사용되는 장비와 도구들(저울, 막자 사발, 압축틀과 피스톤, 프레스, CIP장비)의 사진이다.

소결을 위해 시료를 담는 도가니(crucible)은 알루미늄(Al_2O_3) 재질을 많이 사용하고 그 외에도 지르코니아(ZrO_2), 마그네시아(MgO), SiC, 백금(Pt), 탄탈륨(Ta), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 탄소, 질화붕소(boron nitride), 석영관(quartz tube)으로 된 도가니 등이 있는데 재질의 특성을 잘 파악하여 만드는 시료의 종류나 환경에 따라서 적절히 선택해서 사용한다. 기본적으로 도가니는 주어진 환경의 고온에서 시료와 반응을 하지 않아야 하고 시료가 부분적으로 녹더라도 시료가 도가니로 스며들지 않는 고밀도인 것이 좋다. 예를 들어 백금 도가니는 공기 중에서 산화물과 일반적으로 거의 반응하지 않고 불침투성이지만 아르곤 가스나 진공 분위기에서 사용할 경우에는 산화물이 환원되어 금속으로 변하여 백금과 공융점(eutectic point)을 형성하며 반응을 할 수도 있기 때문에 주의가 요구된다. 반면 탄탈륨, 몰리브덴, 텅스텐 등은 공기 중에서 가열하면 산화되므로 진공이나 불활성 기체 분위기에서 사용해야 한다.

시리즈로 여러 시료를 만들 때나 시료 제작 조건을 최적화할 때는 시료의 소결 온도를 미세하게 조절할 필요가 있는데, 이런 경우는 항상 같은 화로를 사용하고 시료 도가니를 놓는 위치도 일정하게 유지할 필요가 있다. 고상반응법에서 가장 중요한 제작 조건은 소결 온도(sintering temperature), 그리고 진공이나 가스분압 같은 소결 분위기이다. 기본적으로 소결 온도는 초기 화학시약 원소들 간에 충분한 확산과 반응이 일어날 정도로 높아야 하나 시료가 녹지는 않는 온도 정도로 정해야 한다. 앞서 설명한 바와 같이 초기 시약들 중에 하나가 부분적으로 녹게 되면 시료의 펠릿에서 녹은 원소만 빠져나가 버리거나 도가니로 스며들어 시료의 조성을 유지하기가 어려워진다. 그래서 첫 번째 소결 온도는 보통 초기 시약들 중에 가장 녹는점이 낮은 시약의 녹는점(혹은 두 시약의 공융점) 보다는 낮게 설정하는 것이 좋다. 초기 시약들 간의 이원 상도표(binary phase diagram)가 있는 경우에는 소결 온도를 결정하는데 도움이 된다. 예를 들어 Fig. 2은 Al과 B의 이원 상도표를 보여주고 있다[2]. 그림에서 가로 축은 전체에서 B가 차지하는 상대적인 몰비율($B/(Al+B)$)을 나타내고 세로축은 온도를 나타내고 있다. 이와 같은 상도표를 보면 Al과 B의 몰비율(molar ratio)에 따른 용융점과 만들어지는 상들을 쉽게 확인할 수 있다(그림에서 FCC는 face-centered

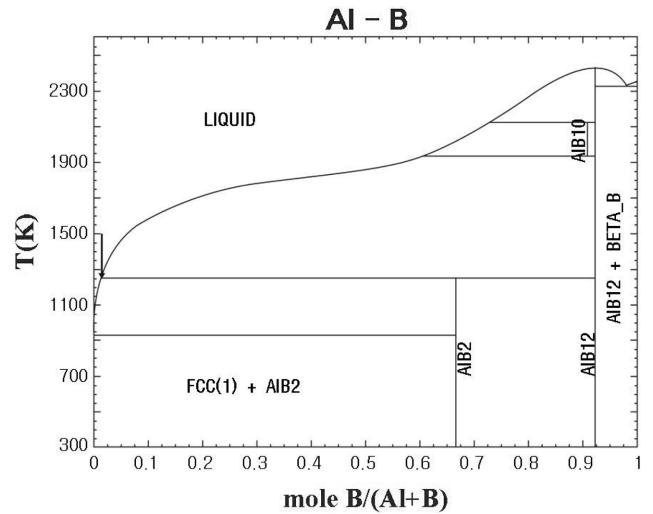


Fig. 2. Binary phase diagram for Al-B.

cubic, BETA_B는 B가 취하는 상들 중에 하나이다). 특이한 점은 Al-B 화합물은 상온에서는 AIB_2 와 AIB_{12} 의 선상(line compound)만 존재한다는 것을 알 수 있고, AIB_{12} 는 2400 K 정도의 용융점까지 그 상이 유지되는 반면, AIB_2 는 1250 K 이하에서 그 상이 유지되지만 그 이상의 온도에서는 AIB_2 의 상이 유지되지 못하고 AIB_{12} 와 Al을 다량 함유한 액체상태로 분해되는 것을 알 수 있다. AIB_{12} 와 같이 그 물질의 용융점까지 상이 안정하고 용융된 후에 온도를 내려 응고 될 때 그 상으로 되돌아 오는 경우에 이 물질은 조화 용융(congruent melting)을 한다 라고 한다. 반면 AIB_2 와 같이 특정 온도 이상에서는 상이 안정하지 않고 다른 상으로 분해(peritectic decomposition)되고 용융된 후에 온도를 내려 응고 될 때 초기 조성비를 가진 단일상이 만들어지지 않는 경우 이 물질은 부조화 용융(incongruent melting)을 한다 라고 한다. 만약 Al 분말과 B 분말을 초기 화학시약으로 해서 AIB_2 다결정을 제작할 경우에, 첫 번째 소결 온도는 Al의 용융점인 930 K 보다는 낮게 설정하는 것이 좋다. 물론 가열 시에 온도를 아주 천천히 올리거나 930 K 이하에서 상당한 시간 머문 후에 다시 온도를 올리는 경우에는 첫 번째 소결 때부터 용융점 이상의 온도까지 가열 할 수 있다. 첫 번째 소결 과정에서 어느 정도 반응이 이루어지면 두 번째 소결시에는 Al의 용융점 보다 높은 온도로 소결이 가능하고, 최종 소결은 상이 분해되는 온도(decomposition temperature) 보다 낮은 온도에서 이루어 지면 된다. 최종 소결 온도와 시간은 요구되는 알갱이 크기(grain size)나 시료의 밀도 등을 고려하여 적절히 선택할 수 있다. 제작하는 시료의 상도표가 존재하지 않는 경우에는 초기 시약의 용융점보다 낮은 온도에서부터 단계적으로 소결 온도를 올리면서 X-선 분말 회절 실험을 통해 매 단계의 상을 확인하면서 적정 최종 소결 온도를 찾아야 한다.

앞서 설명한 바와 같이 초기 시약 중에 용융점이 아주 낮은 시약이나 S, Se, Mg, As, PbO, Bi₂O₃ 등과 같이 휘발성이 강한 시약(volatile material)이 있는 경우에는 첫 번째 소결시에 온도를 아주 천천히 올리거나 단계적으로 올리는 것이 좋다. 이렇게 함으로써 시약이 녹아 내리거나 증발하기 전에 다른 시약과 반응하여 안정된 상태를 유지할 수 있기 때문이다. 최종 소결이 끝난 후에 화로의 온도를 내리는 속도(cooling rate)가 시료의 최종 물성에 큰 영향을 주는 경우도 있다. 예를 들어 망간산화물(manganite)의 경우 일반적으로 1200 °C 이상의 고온에서는 산소가 부족한 상태에 있게 되는데 급랭을 하면 상온에서도 산소가 부족하거나(oxygen deficient) 불균질한(inhomogeneous) 시료가 만들어질 가능성이 많다. 이 경우에는 1000 °C 내외의 온도에서 천천히 냉각하여 산소가 시료와 다시 결합할 수 있는 시간을 충분히 주는 것이 좋다. 역으로 고온에 있던 시료를 상온의 공기, 물, 혹은 액체질소 등을 이용하여 급랭(quenching)하여 고온에서의 준안정적인 상(meta-stable phase)으로 만들기도 한다.

산화물과 같이 공기중에 노출하여 소결하는 시료의 경우 박스 형태의 화로(box furnace)를 사용하는 반면 진공이나 적절한 가스 분위기에서 소결이나 풀림을 할 때는 튜브형의 화로(tube furnace)를 사용한다. 튜브형 화로에서는 튜브의 한쪽을 통해 가스를 주입하고 다른 쪽으로 배출되는데 가스가 배출되는 쪽에는 공기의 역류를 막고 가스의 유량을 측정하기 위해 기포기(bubbler)를 설치한다. 그 외에도 고온에서 시료에 압력을 가하면서 소결이 가능한 고압 퍼니스를 활용하면 BiMnO₃ 같이 고압에서만 존재하는 준안정적인 상의 시료를 제작하거나, 시료를 금(gold)캡슐에 완전 밀봉하여 산소 조성 과 같이 조절이 어려운 조건이 잘 제어된 시료를 제작할 수 있다. 또한 아크 퍼니스(arc furnace)는 분쇄가 어려운 금속

원소들 간의 합금을 제작하는 데 유용하고 아크를 이용해서 탄탈륨(Ta) 튜브 같은 금속관을 봉인할 때도 자주 사용된다. Fig. 3은 고압퍼니스의 개략도와 아크 퍼니스(tri-arc furnace)의 사진을 보여주고 있다.

2. 석영관을 이용한 시료 제작

제작하려는 시료가 산화물이 아닌 황화물이나 금속간 화합물(intermetallic compound)인 경우나 산화물일지라도 산소의 조성을 조절해야 하는 경우에 많이 쓰는 방법이 석영관 봉인(quartz tube sealing) 방법이다. 이 경우 진공이나 불활성 기체 분위기의 튜브 화로(tube furnace)를 사용할 수도 있지만 석영관 봉인법이 외부의 공기 유입을 완전히 차단하고 내부 시료에서 휘발성 물질의 증발로 인한 특정 원소의 손실도 억제하므로 튜브 화로 보다 잘 통제된 분위기에서 시료를 제작할 수 있는 장점이 있다. 또한 석영관은 다양한 모양으로 변형이 가능하여 금속간 화합물의 단결정 성장에도 흔히 사용된다. 그러나 석영관은 다른 재질 보다 녹는점이 낮아 사용 온도가 1200 °C까지 정도로 제한되고, 압력도 표준적인 석영관의 경우 4기압 정도 이상을 견디기 힘들고, 일부 금속 원소들과 반응하거나 산소를 잃고 환원되어 파열될 수 있는 단점이 있다. 기본적으로 LPG나 수소 등의 가연성 가스와 산소, 아르곤 가스, 토치(torch) 로타리 펌프와 약간의 배관 작업만으로 구성할 수 있어 저렴하고 간편하게 구성할 수 있다. 토치를 이용해서 고온으로 가열하면 석영이 증발하여 미세한 분진이 발생하므로 환기에 유의해야 한다. 진공도를 좋게 하기 위해 퍼보펌프(turbopump)를 사용할 수도 있으나 봉인 작업중에 석영관이 파열되면 퍼보펌프에 손상이 갈 수 있으므로 이 경우 안전장치가 마련된 펌프를 사용해야 한다. 로타리 펌프를 사용하는 경우에는 석영관 속의 잔류 산소를 제거하기 위해 수 차례 아르곤 가스로 정화 작업(purge)을 해야 한다. 석영관 봉인을 위해서는 먼저 관의 한쪽이 막힌 형태로 만들어야 하는데 이를 위해서는 석영봉(quartz rod)을 잘라 석영관속에 넣고 봉인할 수도 있고 Fig. 4와 같이 토치를 이용해서 석영관의 중간을 잘록하게 만든 후 끝부분을 금속 판에 눌러서 평탄하게 만든 후 사용할 수도 있다. 이후 다시 다루겠지만 석영관의 끝이 점점 가늘어지게 뾰족한 모양으로 만들어서 Bridgman 방법을 이용한 단결정 성장에도 석영관을 이용할 수 있다. 시료가 고온에서 석영관과 잘 반응하는 금속(Mg, Ca, Sr, Ba, Sb 등)인 경우 시료가 석영관과 직접 접촉되지 않도록 석영관의 내벽에 탄소 코팅(carbon coating)을 하거나, 시료를 탄탈륨박(Ta foil) 등으로 감싸는 경우도 있고, 탄탈륨관 속에 봉인한 후 다시 석영관에 이중 봉인할 수도 있다. 석영관의 탄소 코팅은 한쪽이 막힌 석영관의 열린 쪽 끝부분을 순도가 높은 아세톤(acetone)을 머금은 솜으

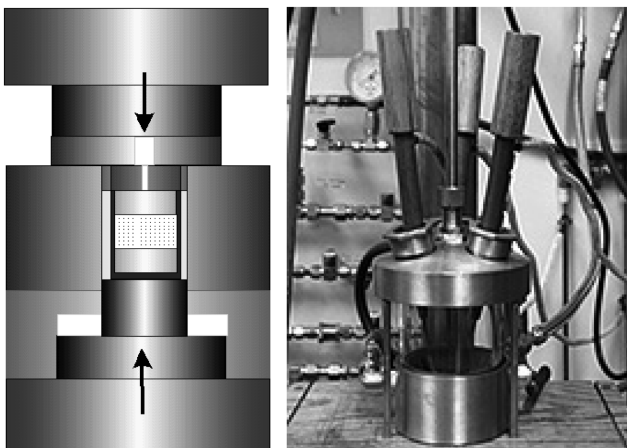


Fig. 3. Schematics of the cylinder-piston type high-pressure furnace and photo image of tri-arc furnace.

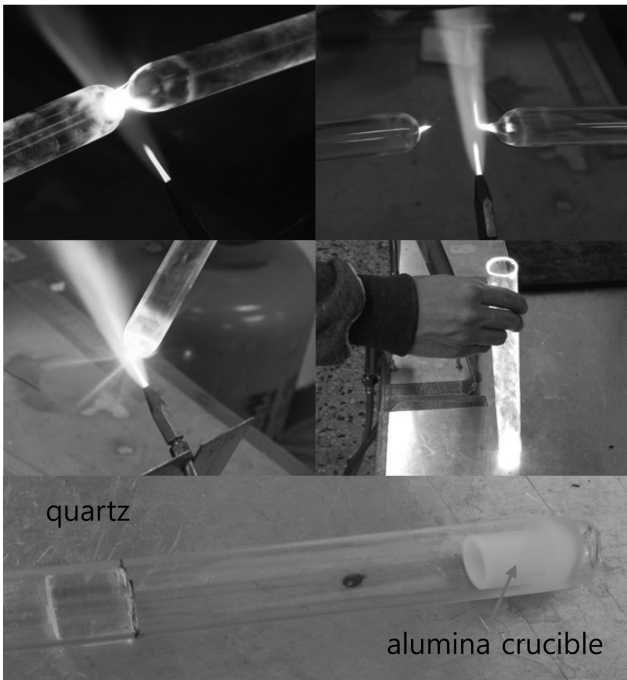


Fig. 4. Procedure for the quartz tube sealing.

로 막고 막힌 쪽 부분의 관을 토치로 가열하면 관 내부의 아세톤 증기가 탄소로 바뀌어 표면에 코팅되는 방법을 쓴다. 석영관 속에 시료를 넣고 다시 봉인할 때는 아르곤 가스를 이용하여 충분히 정화한 후 일반적으로 짧은 석영봉을 중간에 넣어 토치로 가열하여 봉인한다. 이 때 시료가 가열되는 것을 방지하기 위해 시료가 있는 부분에는 젖은 종이 등으로 냉각하는 것이 좋다. 석영관을 사용할 수 있는 최고 온도인 1200 °C 근처에서 시료를 소결해야 하는 경우 석영관이 물러져서 함몰하는 경우가 생길 수도 있기 때문에 이때는 석영관 속을 완전한 진공으로 하기 보다는 1/4기압 정도의 아르곤 가스로 채우면 함몰을 방지할 수 있다. 시료가 수분이나 휘발성 물질을 함유하는 경우 고온에서 내부 압력이 증가하여 석영관이 파열되는 경우가 많으므로 석영관으로 봉인한 시료를 소결하는 화로는 발열재가 외부로 노출된 형태 보다는 내화재 속에 심어져 있는 형태(embedded type)를 사용해야 한다.

3. 단결정 성장

앞서 언급하였듯이 단결정은 원자들이 주기적으로 배열된 상태가 작게는 0.1 mm에서부터 수십 cm 크기에 걸쳐 유지되는 결정이다. 알갱이들 각각이 무질서한 방향으로 뭉쳐있는 다결정으로부터 단결정을 제작하기 위해서는 일단 고체상태에서는 불가능하고 액체나 기체 상태와 같이 유동성이 있는 상태가 되어야 한다. 그러나 단순히 다결정 시료를 녹인 후에 다시 응고 시킨다고 해서 단결정이 되지는 않는다. 동시

에 응고되는 시료의 각 부분에는 다시 무질서한 방향으로 작은 결정들이 수없이 만들어져 다결정이 되어 버릴 것이다. 따라서 전체를 하나의 결정으로 만들기 위해서는 하나의 작은 결정 씨앗(crystal seed)으로부터 시작하여 벽돌을 쌓듯이 새로운 원자나 이온이 첨가되어 순차적으로 결정이 커가야 함을 알 수 있다. 그러나 앞서 Fig. 2의 A1과 B의 이원 상도표에서 살펴 보았듯이 용융한 후에 재 응고 되는 과정에서 초기의 상으로 되돌아 오는 조화 용융(congruent melting)을 하는 시료가 있는 반면 재 응고 될 때 초기 조성비를 가진 단일상이 만들어지지 않는 부조화 용융(incongruent melting)을 하는 시료도 있다. 따라서 부조화 용융을 하는 시료는 녹인 후에 순차적으로 응고 시키는 방법을 쓰는 단결정 성장법인 ‘floating zone 방법’, ‘Bridgman 방법’, ‘Czochralski 방법’ 등은 이용할 수 없다. 부조화 용융을 하는 시료는 플럭스 방법(flux method)이나 증기 전달법(vapor transport method) 등을 이용하여 상 분해 온도(decomposition temperature)이하에서 단결정을 성장 시켜야 한다. 여기서 언급된 단결정 성장법들을 하나씩 구체적으로 살펴보자.

우선 플럭스 방법은 소금을 물에 포화상태로 녹여 수분이 증발하면서 소금 결정이 만들어지는 수용액법과 유사하다고 볼 수 있다. 고온에서 제작하려는 시료를 플럭스에 용해시키고 온도를 천천히 내리면(혹은 플럭스가 고온에서 서서히 증발하면) 포화상태에서 이르게 되어 결정의 핵이 만들어지고(nucleation) 그 핵에 계속적으로 시료를 구성하는 원소들이 첨가되어 결정이 성장하는 방법이다. 플럭스로 쓰이는 물질은 녹는점이 낮고 다른 물질을 잘 용해시키는 성질을 지니고 있어야 한다. 산화물의 단결정을 성장시킬 경우에 흔히 쓰이는 플럭스는 Bi₂O₃, PbO/PbF₂/B₂O₃, KF 등이 있고 금속간 화합물의 경우에는 Bi, Al, In, Ga, Sn 등이 있다. 시료를 구성하는 성분중 하나를 플럭스 용도로 사용하는 자체 플럭스 방법(self flux method)도 자주 사용된다. 기본적으로 플럭스 방법은 단결정 시료에 플럭스가 불순물로 첨가되기 싫기 때문에 자체 플럭스 방법이 순도 높은 단결정을 성장하는 목적에서는 이점이 있다. 플럭스 방법에 있어서의 주요 결정성장 조건은 시료와 플럭스의 비율, 온도를 느리게 내리는 영역과 냉각 속도 등이다. 자체 플럭스가 아닌 경우에 시료와 플럭스의 비는 대부분 시행착오를 거쳐 최적의 비율을 찾아내는 것이 보통이다. 자체 플럭스 방법에서는 상도표가 있는 경우에 시료와 플럭스의 비 및 냉각 온도 영역이 쉽게 결정 될 수 있다. 예를 들어 Fig. 2의 A1-B 상도표로부터 AIB₂ 단결정을 자체 플럭스법으로 성장시키는 조건을 구해보자. AIB₂는 부조화 용융을 하므로 A1과 B의 비율을 1:2하여 용해-응고하면 AIB₂ 단결정이 만들어지지 않는다. 이 경우는 상도표를 보고 A1과 B의 몰비율을 98:2 정도의 하여(Fig. 2에서

화살표로 표시한 비율) 1250 K에서부터 대략 1000 K 정도까지 온도를 느리게 내리면 AI이 자체 플럭스 역할을 하게 되고 AlB_2 단결정이 성장된다.

플럭스 방법은 일견 쉽고 간단한 방법으로 보이지만 실제로 비슷한 조건에서 시도 하더라도 재현성이 좋지 않은 방법이다. 이는 고온에서 통제가 어려운 플럭스 물질의 증발, 도가니 온도의 미세한 요동 등이 중요한 변수가 되기 때문이다. 따라서 시료 도가니의 덮개 상태, 도가니의 열용량, 화로에서 도가니의 위치, 도가니 주변을 둘러싼 다른 내화재들의 위치 등이 복합적으로 단결정의 성장에 영향을 미치므로 재현성을 위해서는 세밀한 조건까지도 놓치지 않고 파악할 필요가 있다.

플럭스 방법으로 결정이 성장된 후 단결정을 플럭스에서 제거하기 위해서는 물, 질산, 염산, 수산화나트륨 등을 이용해 화학적으로 플럭스를 녹여낼 수도 있고, 물리적으로 제거 할 수도 있지만 단결정 자체에도 손상을 입히는 경우가 많다. 따라서 결정성장이 끝나고 플럭스는 아직 액체 상태로 있는 고온에서 도가니를 기울이거나, 석영관에 봉인되어 있을 경우는 원심분리기를 이용하여 단결정을 플럭스로부터 분리하는 방법을 쓰기도 한다. 플럭스 방법으로 단결정이 성장할 때 성장 속도는 방향에 따라 다르며 성장속도가 빠른 방향에 수직인 면은 외부로 나타나지 않고 성장속도가 느린 방향에 수직인 면은 넓게 발달하여 결정의 외형을 이루게 된다. 이와 같이 결정의 방향에 따른 성장속도의 차이에 의해 특징적인 외형을 갖게 되는데 이를 정벽(crystal habit)이라 한다[3]. Fig. 5는 플럭스 방법으로 성장한 단결정들의 사진이다. 이렇게 외부로 드러나는 결정의 작은 평면(facet)은 결정면들 중의 하나이므로 간단한 x-선 회절 분석을 통해 결정축 방향들을 쉽게 확인할 수 있다.

다음으로 증기 전달법(vapor transport method)에 의한 단결정 성장에 대해 살펴보자. 이 방법은 비휘발성의(nonvolatile) 원소나 화합물을 휘발성의 유도체(derivative)로 전환하는 가역적인 반응을 이용한다. 일반적으로 석영관 속에 다결정 시료(원물질)와 함께 촉매(catalyst) 역할을 하는 기체

상태의 전달제(transporting agent)를 같이 봉인하여 가열함으로써 시료가 전달제와 화학 반응하여 기체 상태로 전달되고, 온도가 차이 나는 석영관의 다른 부분에서 원물질(mother material)과 전달제로 다시 분해되는 역반응이 일어나 원물질이 응결하는 과정에서 결정의 씨앗이 만들어지고 연속적으로 첨가되어 결정을 성장시키는 방법이다. 전달제로 주로 사용되는 것은 요오드(iodine)이나 염소(chlorine)인데 염소가스는 유독성으로 다루기가 쉽지 않으므로 염소를 함유한 CrCl_2 , VCl_4 , HCl 등을 사용하기도 한다. 이 방법을 이용하기 위해서는 듀브형 화로에서 양단을 다른 온도로 유지 시켜주는 two-zone 화로가 필요하나 일반 듀브형 화로의 중심부와 가장자리의 자체 온도차이를 이용할 수도 있다. 원물질과 전달제의 화학반응이 발열반응(exothermic reaction)인 경우에는 성장시키려는 물질은 상대적으로 온도가 낮은 영역(cold zone)에서 온도가 높은 영역(hot zone)으로 전달되고, 흡열반응(endothermic reaction)인 경우에는 상대적으로 온도가 높은 영역에서 온도가 낮은 영역으로 전달된다[4]. 증기 전달법에서 중요한 성장 조건은 두 영역의 온도와 첨가하는 전달제의 양(엄밀히 기체 상태에서의 분압)이다. 석영관을 이용할 경우 봉인을 위해서 석영봉을 잘라 넣고 봉인하기 보다는 관을 토치로 가열하여 잘록하게 수축시켜 봉인하는 것이 바람직하다. 그 이유는 잘린 석영봉의 거친 표면이 너무 많은 수의 핵(nucleation) 역할을 할 수 있기 때문이다. 또한 성장 시키는 온도에서의 기체압력이 너무 높지 않도록 유의해야 한다. Fig. 6는 증기 전달법으로 성장시킨 CdCr_2S_4 와 Cr_2S_3 단결정 사진이다.

다음에 설명할 3가지 방법(Bridgman 방법, floating zone 방법, Czochralski 방법)은 다결정을 직접적으로 용융시키고 재응고하는(resolidify) 방법으로 조화 용융(congruent melting)을 하는 시료에만 적용될 수 있다.

먼저 Bridgman 단결정 성장법을 간략히 살펴보자. 이를 Bridgman-Stockbarger 방법이라고도 하는데 기본적으로 다결정 시료를 용융점 이상으로 가열하여 용해시키고 용기의 빠른 한쪽 끝부분부터 서서히 냉각하여 결정화시키는 방법이

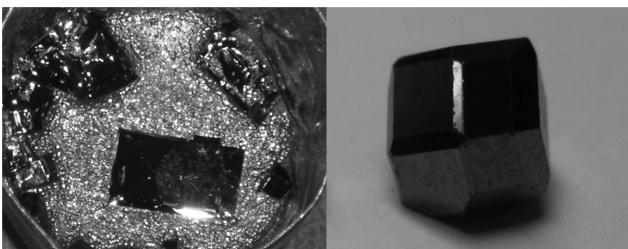


Fig. 5. Photo images of crystals grown by the flux method (HoFeO_3 and $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$).

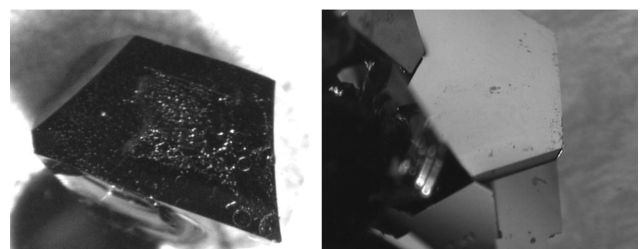


Fig. 6. Photo images of crystals grown by the vapor transport method (CdCr_2S_4 and Cr_2S_3).

다. 끝을 뾰족하게 만든 석영관이나 알루미늄을 용기로 사용하고 수직형 튜브 화로(vertical tube furnace) 정도만 가지고도 쉽게 시도해볼 수 있어 매우 유용한 방법이다. 이 방법 또한 온도 기울기(temperature gradient)가 있는 화로가 필요한데 용기가 정지해 있고 온도를 조절하여 용융점의 위치가 서서히 이동하게 할 수도 있고, 반대로 온도는 고정하고 용기를 서서히 이동시켜서 용융점 위치를 지나도록 할 수도 있다. 용고가 시작되는 용기의 뾰족한 끝부분에 시료의 씨앗 단결정(seed crystal)을 두어 그 씨앗과 같은 방향의 결정이 성장하게 하는 경우가 많다. 그러나 씨앗을 넣지 않는 경우에도 초기 시작점 근처에서는 다결정으로 여러 개의 씨앗이 만들어지더라도 성장함에 따라 위쪽부분은 완전한 단결정으로 성장되기도 한다. 이는 단결정의 방향에 따른 성장 속도의 차이에 의해서 초기에 성장 속도가 큰 쪽 방향으로 생성된 씨앗이 자연 선택되어 크게 자라나기 때문이다. Fig. 7은 Bridgman 방법을 이용한 단결정 성장 과정을 개략적으로 보여주고 있다.

Floating zone 방법(혹은 zone melting)은 긴 원기둥 모양의 다결정 시료(feed rod)를 한쪽 끝 부분부터 용융시켜서 좁은 용융 영역(molten zone)을 서서히 이동시켜서 용융된 후 재응고된 부분을 단결정으로 성장시키는 방법이다. 첫 부분에 단결정 씨앗을 사용하기도 하고 다결정으로부터 시작하여도 Bridgman 방법에서처럼 단결정으로 성장이 가능하다. 국부적으로 용융시키기 위해 거울을 이용해서 빛을 모아 용융영역을 가열하는 적외선 이미지 퍼니스(IR image furnace)를 주로 사용한다. 용융 영역 위의 다결정과 아래쪽의 단결정을 서로 반대 방향으로 일정 속도로 회전을 시키면서 성장시키는

것이 보통이다. 이 방법은 용융 영역이 기체나 진공 이외에는 어떤 다른 물질과의 접촉이 없으므로 용기를 쓰는 다른 결정 성장법에 비해 불순물이 매우 적은 단결정을 제작할 수 있는 장점이 있다. 반면 용융 영역이 흘러 내리지 않고 안정될 수 있는 이유가 단순히 용융 물질의 점성과 표면 장력이기 때문에 최대로 제작할 수 있는 결정의 직경이 20 mm 정도로 제한이 되는 단점이 있다. 이 방법은 용융영역을 긴 시료에 걸쳐 수차례 왕복시켜 불순물을 가장자리로 밀어내고 시료를 정련(zone refining)하는 목적으로도 흔히 사용된다. 흔히 사용하지 않는 방법으로 플러스 방법과 결합하여 부조화 용융(incongruent melting)을 하는 고온 초전도체 같은 시료의 단결정을 floating zone 방법으로 제작하기도 한다. 즉, 용융영역에 플릭스 물질을 부착하여 용융영역을 만들고 이 용융된 플릭스에 시료 물질이 한쪽에서 녹아 들고 다시 반대쪽으로 결정화되어 나가는 방식(traveling solvent method)으로 결정을 성장시킨다.

마지막으로 Czochralski 방법은 반도체(Si, Ge, GaAs 등)나 금속의 단결정 제작에 흔히 사용되는 방법으로 도가니에 시료를 가열하여 녹이고 정밀하게 방향이 잡힌 단결정 씨앗을 용융된 시료 속에 넣었다가 회전시키며 위쪽으로 천천히 끌어 올리면서 단결정을 성장시킨다. 온도 기울기, 결정의 회전 속도, 끌어 올리는 속도 등을 정밀히 조정하여 웨이퍼 직경의 대형 단결정을 제작할 수 있다. 소규모의 금속간 화합물의 단결정 성장을 위해서는 앞서 언급한 아크 퍼니스(tri-arc furnace)를 이용하여 삼각형 형태로 세 개의 팁에서 발생하는 아크로 시료를 녹이고 Czochralski 방법으로 중간에서 단결정 씨앗으로부터 시작하여 단결정을 끌어 올리는 방법도 사용된다.

III. 결 론

지금까지 응집물질 물리 실험에 사용되는 소규모의 고순도 시료 제작에 있어 기본적으로 숙지해야 할 사항들을 살펴보았다. 다결정 제작에 사용되는 고상소결법의 과정과 유의점, 다양한 환경에서 다결정 및 단결정 제작에 필수적인 석영관을 이용한 시료 제작에 대해 설명하였다. 또한 조화 용융과 부조화 용융을 하는 시료에 각기 적용할 수 있는 단결정 제작법들을 살펴봄으로써 단결정 성장을 큰 틀에서 전반적으로 이해하고 접근해 갈 수 있도록 하였다. 여기에 소개된 내용들 또한 개괄적인 설명이라 개개의 화합물에 적용하기 위해서는 세부적인 조건들을 찾아야 하기 때문에 양질의 시료 제작을 위해서는 여전히 연구자들의 많은 노력이 요구된다. 단지 결정성장에 전문가가 아니라도 쉽게 접근할 수 있는 다양한 방법들이 있음을 인지하고 좋은 연구주제가 있음에도 시

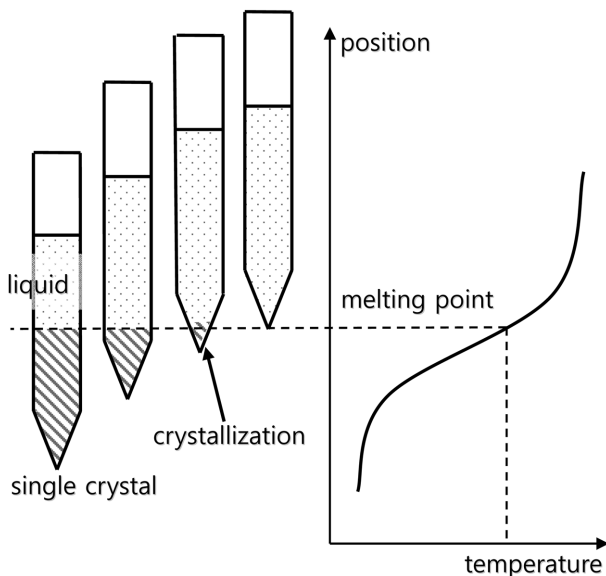


Fig. 7. Schematics of crystal growth by the Bridgman method.

료의 수급이 어려워 보류한 경우가 있다면 시료제작의 어려움에 대한 우려를 덜고 직접 필요한 시료를 제작해보게 하려는 것이 본 논문의 목적이다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2010-0005236).

참고문헌

- [1] S.-W. Cheong, private communication.
- [2] T. B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, American Society for Metals, Ohio (1986).
- [3] 정수진, 결정학 개론, 피어슨 에듀케이션 코리아, 서울 (2001).
- [4] H. Schäfer, Chemical Transport Reactions, Academic Press, New York (1963).

Crystal Growth for the Research Purpose

Namjung Hur*

Department of Physics, Inha University, Incheon 402-751, Korea

Received 2 June 2011, Received in final form 22 June 2011, Accepted 22 June 2011)

Principles in the synthesis of small-sized high-quality crystals for the experimental condensed matter physics will be discussed in this paper. Synthesis process and cautions will be introduced especially for the synthesis methods which can be easily accessible to researchers. Starting from the solid state reaction which is the most common synthesis method, I will explain the quartz tube sealing that is crucial for making polycrystalline materials as well as single crystals in various conditions. Finally, basics of single crystal growth and various techniques will be introduced on the whole for the researchers who are not familiar with the material synthesis.

Keywords : material synthesis, solid state reaction, single crystal growth