

$K_2Zn_{1-x}Co_xCl_4$ 결정 성장 및 상전이에 관한 연구

김성규, 안호영, 정세영

부산대학교 물리학과, 부산, 609-735

A study of crystal growth and phase transition in $K_2Zn_{1-x}Co_xCl_4$ mixed crystal

S.K. Kim, H.Y. Ahn and S.Y. Jeong

Department of Physics, Pusan National University, Pusan 607-735, Korea

요 약 $(A_{1-x}A'_x)_2ZnCl_4$ 혼정에서 C-IC 상전이가 A' ions의 pinning 효과에 의해 x 의 증가에 따라 사라지는 것은 알려져 왔다. 본 연구에서 우리는 C상에서 polarization 방향이 파괴되지 않고 IC상에서 long range ordering을 유지하는 새로운 혼정인 $K_2Zn_{1-x}Co_xCl_4$ 결정을 소개한다. 우리는 Czochralski법으로 여러 비율에 대한($x=0, 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) $K_2Zn_{1-x}Co_xCl_4$ 혼정을 육성하였으며 육성된 결정의 성분분석, 열적분석 및 x 에 따른 C-IC 상전이의 존재를 확인하였다.

Abstract It was known that the C-IC transition in the mixed crystal $(A_{1-x}A'_x)_2ZnCl_4$ is smeared out with increasing x , which is attributed to the pinning effect of the doped A' ions. In this study, we introduce a new mixed crystal system $K_2Zn_{1-x}Co_xCl_4$, where doped Co ions do not destroy the orientation of the polarization in C phase and preserve the long range ordering of IC phase. We grew a series of mixed crystals $K_2Zn_{1-x}Co_xCl_4$ for $x=0, 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1$ by the Czochralski method and investigated the real composition of the mixed crystals, structure and the change of the C-IC phase transition with increasing x by the thermal analysis.

1. 서 론

K₂ZnCl₄와 K₂CoCl₄는 Rb₂ZnCl₄ 군으로서 commensurate-incommensurate (C-IC) 상 전이를 하는 물질로 알려져 있다[1,2]. 이것은 고온 normal(N)상에서 commensurate (C)상으로 상전이시 격자의 modulation이 일어나며 이때 C상에서의 c축 격자상수는 normal상의 3배가 된다. K₂ZnCl₄와 K₂CoCl₄는 고온 normal상에서 β-K₂SO₄형의 orthorhombic 구조를 가지며 공간군은 Pmcn이고 T_i(N-IC : 280°C, 285°C), T_c(IC-C : 130°C, 181°C)를 거쳐 C상에서 모상의 주축을 c축으로 잡았을 때 a축으로 강유전 성질을 가지며 공간군은 P2₁cn의 orthorhombic 구조를 가진다. 그리고 T_M(C-C : -128°C, -131°C) 이하에서 동시에 강유전 및 강탄성 성질을 가지고[3] 공간군은 C1c1이라고 밝혀져 있다[4-6]. 지금까지 A₂BX₄형의 C-IC 상전이와 관련된 물리적 특성들에 대해서는 많은 연구 결과가 보고되었다[1-3]. 대표적인 혼정에는 (Rb_{1-x}K_x)₂ZnCl₄[7]와 (K_{1-x}Cs_x)₂ZnCl₄[8]에 대한 연구가 있으며 이 연구에서 x값이 0.1 이상 0.9이하의 경우 T_c에서의 anomaly는 더 이상 관측되지 않음을 알 수 있었고 T_i는 x값이 증가할 때 증가함을 알 수 있었다. 이것은 불순물의 효과를 보여주는 대표적인 형태이다. 위의 연구들은 구조적으로 볼 때 tetrahedron의 구조를 갖는 ZnCl₄²⁻와 외부에 존재하는 2K⁺에서 K자리, 즉 A₂BX₄형에서 A자리에 불순물의 효과를 보는 것이었다. 여기서 불순물은 (Rb_{1-x}K_x)₂ZnCl₄의 경우 K 이온이고 (K_{1-x}Cs_x)₂ZnCl₄의 경우 Cs 이온으로 이러한 불순물로서의 첨가된 이온들의 역할은 DC (discommensuration)들을 pinning시키고 C상 영역의 생성, 성장 등을 방해함으로써 평형상태에 도달할 수 없도록 한다. 이것이 T_c

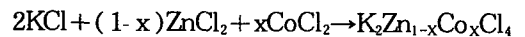
의 소멸을 야기시킨 결과로 밝혀지고 있다.

본 연구에서는 B자리에 유사한 이온 B'의 치환을 시도하여 K₂B_{1-x}B'_xCl₄ 어떤 현상이 일어나는지 알아보려고 하였다. 먼저 A₂BX₄형에서 B값에 대한 혼정의 효과를 단적으로 볼 수 있는 K₂Zn_{1-x}Co_xCl₄(x=0, 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1) 단결정을 Czochralski법으로 육성하였으며 AAS(Atomic Absorption Spectroscopy)와 SEM-EDX(Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 장치를 이용하여 성분 분석을 mol비에 따라 수행하였다.

그리고 편광현미경으로 conoscope상을 관측하고 X-ray를 통해 구조적인 변화를 관측하였다. 또한 열적인 실험인 DSC(Differential Scanning Calorimeter)를 사용하여 상전이의 변화를 관측하였다.

2. 실험

K₂Zn_{1-x}Co_xCl₄ 단결정을 육성하기 위해서 순도 99.8%의 KCl과 99%의 ZnCl₂, 98%의 CoCl₂·6H₂O 시료분말을 준비하였다. 각각의 시료분말은 흡습성이 강하여 KCl의 경우 전기로에서 200°C에서 5시간 정도 건조하고 ZnCl₂는 진공상태를 유지하며 150°C에서 3시간 동안 건조시켰다. 또 CoCl₂·6H₂O는 진공상태를 계속 유지하며 200°C에서 5시간이상 건조하여 CoCl₂를 얻었다.



준비된 시료는 우리진공(주)과 공동으로 자체 제작한 분위기용 Czochralski장치에서 육성되었다(Fig. 1). 이 전기로는 40 kHz(±5 kHz)의 교류를 사용하여 백금 도가니를 가

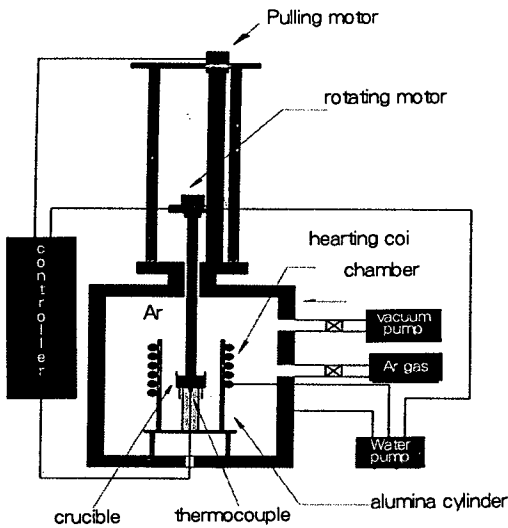


Fig. 1. Schematic diagram of Czochralski system.

열하게 된다. 결정을 육성하는 동안 전기로에는 99.999 %의 Ar gas를 채워 외부 공기압보다 좀더 높은 압력으로 유지하여 외부 공기의 유입을 막았다. 이렇게 조성된 분위기에서 약 3°C/min의 속도로 온도를 녹는점까지 올린 뒤 먼저 백금봉을 seed대신 사용하여 결정을 육성하였다. 이때 성장속도는 회전 12 rpm, 인상 3 mm/hr의 속도였다. 육성된 시료의 축은 편광 현미경과 X-ray를 통하여 알아내었고 a축으로 결정종자를 사용하여 다음 시료를 성장시켰으며 x값이 증가함에 따라 그 이전 x값의 결정종자를 사용하였다.

편광현미경을 이용한 conoscope상의 관찰로 광학적인 결정구조를 알 수 있다. 관측된 간섭무늬의 중심 melatope점이 하나이면 일축성이고 결정 표면의 ridge에 의한 회전대칭을 고려하면 결정이 어떤 구조를 가지는지 확인할 수 있다. 그리고 관측된 간섭무늬의 melatope점이 두 개이면 이축성이며 이 경우 orthorhombic, monoclinic 및 triclinic 구조가 가능하고 광원이 단색광일 때 간섭무늬의 분

산(광축분산, 경사분산, 비대칭분산)에 따라 더욱 자세히 구조를 결정할 수 있다[9].

X-ray diffractometer(GDX-1193ARigaku사, Japan)를 사용하여 x값의 증가에 따른 면지수의 변화를 조사하였다. 2θ 를 10°에서 80°까지 측정하였고 0.01초 간격으로 data를 수집하였다. 또한 주사속도는 1°/min으로 하였다. Tube의 출력은 30 kV, 30 mA였고 Cu 표적의 파장은 K선을 사용하였다.

육성된 $K_2Zn_{1-x}Co_xCl_4$ 단결정의 원소들의 화학량론적인 조성비율을 조사하기 위하여 SEM-EDX(Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-ray Spectrometer, JEOL, JSM-5400, U.S.A)를 사용하였다. 이 장치는 X-ray가 시료에 투사되어 각각의 원소가 흡수하는 에너지로부터 시료내의 원소들의 구성성분과 조성비를 구하는 장치로서 $K_2Zn_{1-x}Co_xCl_4$ 의 각각의 x값에 따른 조성비를 구하였다. 또한 AAS(Atomic Absorption Spectroscopy, Thermo Jarrell, Ash AA spectrophotometry 1000/4000)장치는 불꽃반응을 통하여 측정될 시료의 스펙트럼과 측정될 원소에 대한 표준 스펙트럼을 비교 분석한 후, 시료 내에 포함되어 있는 원소의 비율을 조사하는 장치로서 $K_2Zn_{1-x}Co_xCl_4$ 의 각각의 x값에 따른 조성비를 구하였다.

열적인 측정에서 DSC(Differential Scanning Calorimeter SSC/5200, Seiko사, Japan)를 이용하여 30°C에서 310°C까지 $K_2Zn_{1-x}Co_xCl_4$ 단결정의 x값의 증가에 따른 상전이점의 변화를 조사하였다. 이때 승온율은 10°C/min으로 측정하였다. T_i 의 경우는 volume fraction에 의해 구조적인 변화가 크므로 이러한 구조적 변화에 에너지가 많이 필요하게 된다. 이러한 에너지는 열적 에너지로 보충되며 이것이 흡열반응으로 나타난다. 그러므로 T_i 는 승온율에 관계없이 아주 잘 나타난다. 반면

T_c 의 경우 C-IC전이이므로 이때 상전이의 형태는 polarization의 변화 및 soliton density의 변화에 의존하며 이것은 구조적 변화보다 적은 에너지가 필요하며 온도에 따른 열적 평형상태로의 도달이 아주 잘 이루어진다. 따라서 평형상태로 도달하기 전에 관측할 수 있는 알맞은 비로서 $10^\circ C/min$ 으로 잡았다. 그리고 이때 각 mole비에 따라 상전이점이 어떻게 변하는지를 관측하였다.

3. 결과 및 논의

3.1. 결정성장

KCl과 $ZnCl_2$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 의 건조시킨 시약을 준비하여 화학 양론적으로 잘 섞어 Ar분위기내에서 약 $400^\circ C$ 에서 녹여 적당한 성장 온도에서 Czochralski 법으로 $K_2Zn_{1-x}Co_xCl_4$ 를 육성하였다. 이때 결정의 성장 온도구간은 $380^\circ C \sim 400^\circ C$ 로 좁은 영역에서만 성장이 가능하였다. 몰 비의 전구간에 대해 인상 속도는 $3 mm/hr$ 이었고 회전속도는 $12 rpm$ 이었다. $(K_{1-x}Cs_x)_2ZnCl_4$ 의 혼정육성에서는 x 의 값이 증가함에 따라 인상속도가 매우 낮아야 하는 반면($x=0.2$ 에서 $0.5 mm/hr$ 이하) 본 system에서는 x 의 전구간에 대하여 $3 mm/hr$ 의 빠른 속도로도 결정성장이 가능함을 보였다. 이것은 Co가 Zn자리에 용이하게 치환됨을 나타내는 것이다. 처음 성장된 시료를 새로운 seed로 사용함으로써 점점 더 양질의 결정을 얻을 수 있었다. 성장된 결정은 무색의 K_2ZnCl_4 에서 x 값이 증가 할수록 푸른색이 짙어짐을 알 수 있었다. 또한 K_2ZnCl_4 에서는 냉각속도가 $0.5^\circ C/min$ 이 가장 적당하였으며, x 값이 증가할수록 냉각시 속도를 줄여야만 crack이 생기지 않고 안정된 상태를 유지

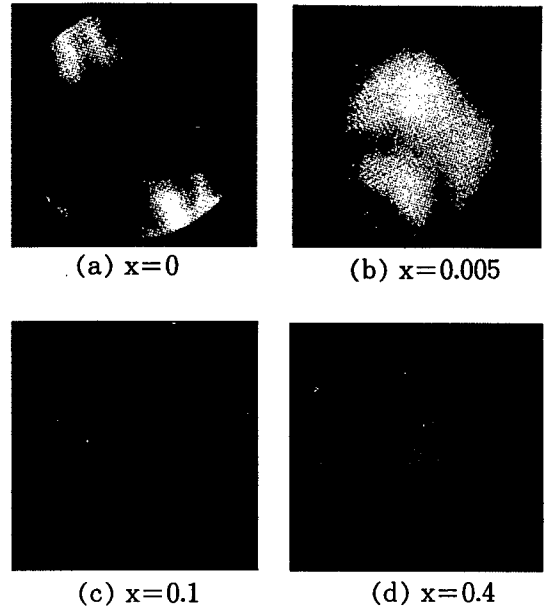


Fig. 2. The conoscope of $K_2Zn_{1-x}Co_xCl_4$.

할 수 있었다. 성장시킨 결정은 각 몰 비에 대해 $15 mm \times 20 mm \times 30 mm$ 이상의 크기로 육성하였다.

3.2. 구조분석

육성한 $K_2Zn_{1-x}Co_xCl_4$ 단결정의 결정구조는 x 값에 따라 conoscope로 확인하였다. K_2ZnCl_4 와 K_2CoCl_4 는 상온에서 $P2_1cn$ 의 공간군을 가지고 있으며 $mm2$ 의 점군에 속하므로 광 이축성 결정이다. $K_2Zn_{1-x}Co_xCl_4$ 에서 x 의 증가에 따라 어떻게 변화하는지 또 x 의 큰 값에 대하여도 결정성이 유지되는지를 알아본 결과 Fig. 2와 같이 각 mol비가 증가할수록 푸른색이 더욱 짙어지지만 모두 뚜렷한 conoscope상과 2개의 melatope점이 보임을 알 수 있으며 이것은 몰 비가 증가해도 광 이축성이 계속 유지되고 결정의 ridge의 대칭성으로 보아 orthorhombic 구조 또한 계속 유지되는 것으

로 판단된다.

K_2ZnCl_4 와 K_2CoCl_4 결정의 격자상수 값은 (7.2334, 12.4051, 26.7806)와 (7.244, 12.375, 26.772)로 알려져 있다[2,3,10]. 이것으로 K_2ZnCl_4 와 K_2CoCl_4 의 격자상수는 0.01 Å 정도의 차이로 거의 일치함을 알 수 있다. 또한 Zn과 Co의 이온결합 반경(Zn:74 pm, Co:74 pm)은 같다. 이러한 사실들로부터 $K_2Zn_{1-x}Co_xCl_4$ 혼정에서 Zn과 Co의 화학적인 유사성과 Fig. 3에서처럼 구조적인 위치로부터 Zn자리에 Co가 치환이 아주 잘 될 것이라 예상하였다. 혼정의 x에 따른 XRD 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 여기서 볼 때 동일한 위치에서 주 peak들이 나타남을 확인할 수 있었다. 이것은 Co가 Zn자리에 치환되어 들어갔음에도 Bragg plane들의 spacing에 영향을 주지 않음을 뜻한다. 즉 주 peak들이 뚜렷하게 나타나는 것은 Co가 불순물로 들어가지 않고 Zn에 잘 치환되었음을 반영하는 것이다.

3.3. 성분분석

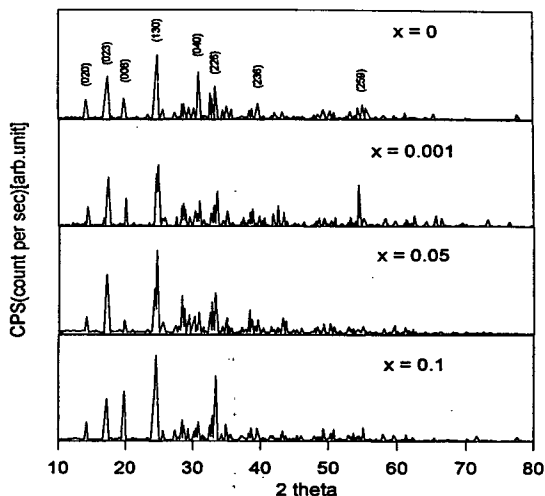


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of $K_2Zn_{1-x}Co_xCl_4$.

$K_2Zn_{1-x}Co_xCl_4$ 단결정의 몰 비에 따른 성분 조성비를 확인하기 위하여 SEM-EDX 및 AAS를 이용하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 x에 따른 Co와 Zn의 양이 오차범위 내에서 각각 선형적으로 증가, 및 감소함을 알 수 있다. 이 결과의 에너지 흡수로부터 K, Zn, Co, Cl의 성

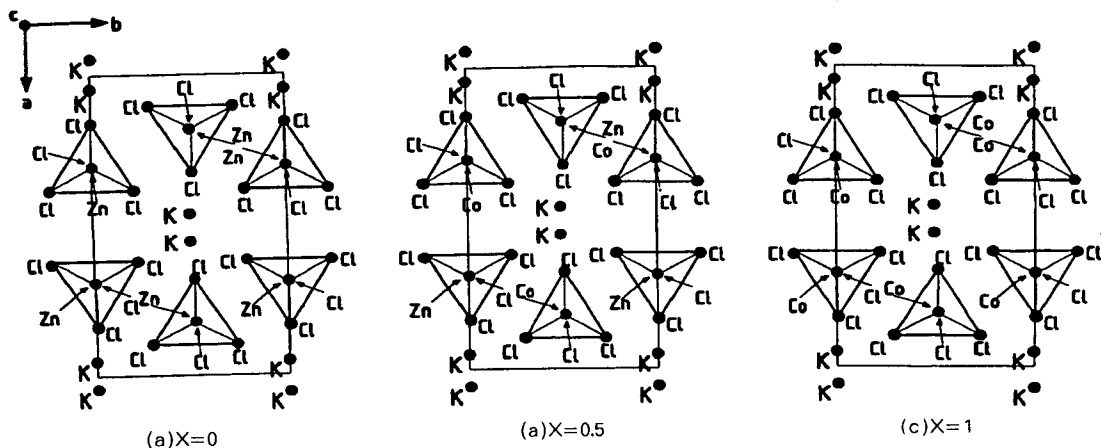


Fig. 3. The structure of $K_2Zn_{1-x}Co_xCl_4$ (x=0, 0.5, 1).

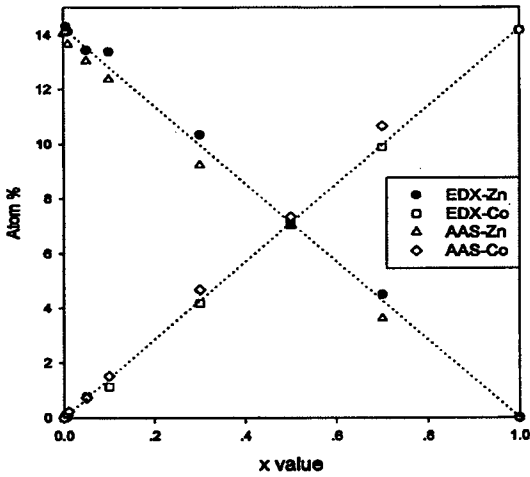


Fig. 5. The diagram for the real composition in $K_2Zn_{1-x}Co_xCl_4$ obtained from SEM-EDX and AAS.

분조성비를 구한 결과 그 조성비가 Table 1 과 같이 나타났다. Table 1의 결과에서 K와 Cl의 atom %는 다소 변동을 보이고 있으나 Zn 및 Co의 변화만을 주목하면 $K_2Zn_{1-x}Co_xCl_4$ 의 단결정이 화학 양론적으로 잘 육성되었음을 확인할 수 있다.

3.4. 열적 측정

$K_2Zn_{1-x}Co_xCl_4$ ($x=0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) 단결정의 상전이 온도 T_C, T_i 를 결정하기 위하여 DSC로 측정된 결과는 Fig. 6과 같이 $x=0$ 인 경우에 상전이는 $136.3^\circ C$ 에서 나타났으며 몰 비의 증가에 따라 상전이 온도가 증가하는 경향이 있음을 알 수 있었다. 이것은 $(Rb_{1-x}K_x)_2ZnCl_4$ 와 $(K_{1-x}Cs_x)_2ZnCl_4$ 등이 x 의 큰 값에서 결정화를 보이지 못하여 C-IC 상전이가 나타나지 않았던 결과와는 대조적이다. $K_2Zn_{1-x}Co_xCl_4$ 의 경우 모든 x 값에서 뚜렷한 anomaly를 보이므로 이는 C상의 존재를 의미하는 것이며 C-IC 상전이 온도가 x 의 증가에 따라 증가하는 것은 T_C 에서 K_2ZnCl_4 와 K_2CoCl_4 의 내부전기장이 다르기 때문에 이 내부전기장의 증가에 따른 것으로 생각된다 [11]. DSC의 측정결과로부터 얻은 본 system의 상도는 Fig. 7에 나타내었다.

4. 결 론

1) Czochralski법으로 $K_2Zn_{1-x}Co_xCl_4$ ($x=0, 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) 혼정을 육성하였다.

2) 육성된 결정에 대하여 X-ray 회절 및

Table 1

The atom percents (%) obtained from SEM-EDX and AAS

| X | | 0 | 0.005 | 0.01 | 0.05 | 0.1 | 0.3 | 0.5 | 0.7 |
|-----|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| EDX | K | 29.97 | 28.72 | 28.55 | 28.69 | 28.51 | 28.43 | 28.62 | 28.65 |
| | Zn | 15.01 | 14.32 | 14.13 | 13.44 | 13.39 | 10.35 | 7.16 | 4.51 |
| | Co | 0 | 0.07 | 0.21 | 1.14 | 1.14 | 4.19 | 7.05 | 9.89 |
| | Cl | 57.02 | 56.89 | 57.11 | 57.08 | 56.96 | 57.03 | 57.17 | 56.95 |
| AAS | K | 28.40 | 28.35 | 28.43 | 28.56 | 28.63 | 28.53 | 28.34 | 28.47 |
| | Zn | 14.06 | 14.13 | 13.66 | 13.05 | 12.38 | 9.24 | 7.10 | 3.63 |
| | Co | 0 | 0.17 | 0.24 | 0.73 | 1.52 | 4.68 | 7.34 | 10.66 |
| | Cl | 57.54 | 57.35 | 57.67 | 57.66 | 57.47 | 57.55 | 57.22 | 57.24 |

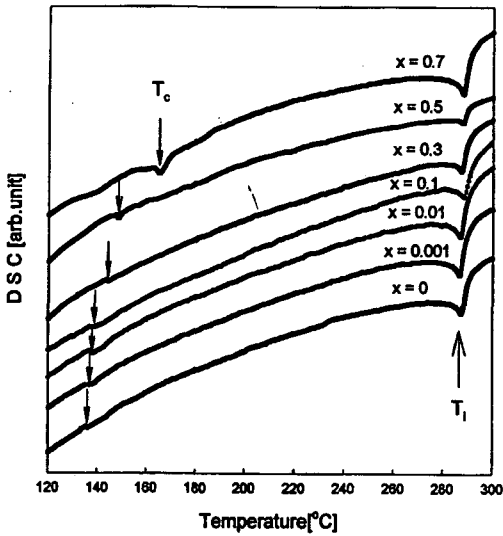


Fig. 6. The results of DSC of $K_2Zn_{1-x}Co_xCl_4$.

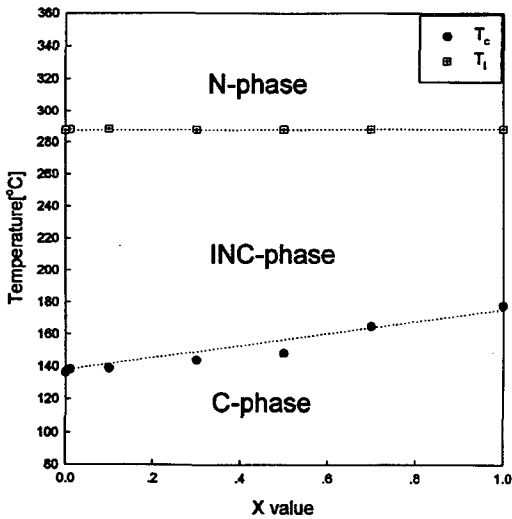


Fig. 7. The phase diagram obtained from DSC results ($x=0, 0.001, 0.01, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1$).

conoscope상의 관찰로 구조를 분석하였고, SEM-EDX와 AAS로 조성비를 확인하여 결정이 화학 양론적으로 잘 성장하였음을 확인하였다.

3) A_2BX_4 형의 혼정결정에서는 C-IC 상전이의 존재가 치환되는 이온의 역할에 의존함

을 알 수 있었다. 즉, A자리에 불순물로 작용한 $(A_{1-x}A'_x)_2ZnCl_4$ 에서는 C-IC 상전이가 소멸되었다. 그러나 $K_2Zn_{1-x}Co_xCl_4$ 에서는 x의 큰 값에 대하여도 뚜렷한 conoscope상이 관측되었고 XRD 결과에서 격자상수가 거의 변하지 않는 결과를 관찰하였으며 DSC 측정에서 x 값에 따라 증가하는 뚜렷한 C-IC의 anomaly를 관측함으로써 Co가 $ZnCl_4$ tetrahedra 중심의 Zn을 치환함으로써 C-IC 상전이시 분극정렬을 파괴하지 않음을 확인하였고 이 결과로부터 x의 전구간에 대한 상도를 완성하였다.

감사의 글

본 연구에 사용된 결정성장 장치의 제작을 위하여 많은 논의와 노고를 아끼지 않으신 우리진공(주)의 정승민 박사님께 감사드립니다. 본 연구는 교육부 학술연구 조성비(기초과학 BSRI-97-2411) 및 97년도 부산대학교 기성회 학술연구 조성비 지원에 의하여 부산대학교 기초과학 연구소에서 연구 수행되었음.(BSRI-PNU-97-201)

참고 문헌

- [1] M. Takashige, J. Kor. Phys. Soc. 27 (1994) s6-s11.
- [2] K. Gesi, J. Phys. Soc. Jpn. 45 (1978) 1432.
- [3] N. Flerov, T. Yamaguchi, S. Sawada, V. Gerev and S. Aleksandrov, J. Phys. Soc. Jpn. 61 (1992) 1606.
- [4] H. Mashiyama, S. Tanisaki and K. Shi-maoka, J. Phys. Soc. Jpn. 45 (1982) 2538.

- [5] H. Suzuki, F. Shimizu, T. Yamaguchi, M. Taakashige and S. Sawada, J. Phys. Soc. Jpn. 58 (1989) 3401.
- [6] H. Mashiyama, H. Suzuki, F. Shimizu, T. Yamaguchi and S. Sawada, J. Phys. Soc. Jpn. 59 (1990) 3479.
- [7] K. Hamano, K. Ema and S. Hirotsu, Ferroelectrics 36 (1981) 343.
- [8] H.Y. Ahn, S.Y. Jeong, M.S. Jang and W.S. Chung, Cryst. Res. Technol. 30 (1995) 1145.
- [9] 이대성, 문건주, Optical Crystallography for Using Polrizing Microscope (교학 연구사, 1989).
- [10] T. Yamaguchi, M. Morita, F. Shimizu, H. Suzuki and S. Sawada, J. Phys. Soc. Jpn. 57 (1988) 1898.
- [11] H.Y. Ahn, S.K. Kim, H.T. Jeong, Y.K. Kim and S.Y. Jeong, J. Kor. Kor. Phy. Soc. 32 (1998) S885.