

이온선 혼합에 의한 Al/Pd계의 상형성 및 전이에 관한 열역학적 연구

최정동 · 홍진석 · 곽준섭 · 지용준 · 박상욱 · 백홍구
채근화* · 정성문* · 황정남*

연세대학교 금속공학과, *연세대학교 물리학과
(1993년 4월 8일 접수)

A Thermodynamical Study on the Phase Formation and Sequence by Ion Beam Mixing in Al/Pd System

Jeong Dong Choi, Jin Seok Hong, Joon Seop Kwak, Eung Joon Chi,
Sang Wook Park, Hong Koo Baik, Keun Hwa Chae*, Sung Mun Jung*
and Chung Nam Whang*

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

**Department of Physics, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea*

(Received April 8, 1993)

요 약 - Al/Pd계에서 이온선 혼합에 의한 초기 상형성 및 상전이를 연구하기 위하여 Al(500 Å)/Pd(200 Å)/glass 이중박막을 제작하여 여러가지 이온선량으로 80 keV의 에너지를 가진 Ar⁺을 주입시켰다. RBS, TEM 등을 이용하여 이온선에 의한 혼합양상 및 상분석을 행하였다. 상온에서 이온선 혼합법에 의해 초기에 형성된 Al₃Pd₂는 이온선량이 증가함에 따라 Al₃Pd₂ 뿐만 아니라 AlPd상이 형성됨을 알 수 있었다. 유효생성열($\Delta H'$) 개념을 이온선 혼합에 의한 상형성 및 전이에 도입하여 초기 Al₃Pd₂ 형성 및 AlPd상으로서 상전이를 예측하였으며, 이러한 예측은 실험결과와 매우 일치함을 알 수 있었다. 금속/금속계 뿐만 아니라 금속/실리콘계에 대해서 이온선 혼합에 의한 초기 상형성 및 상전이에 관한 연구 및 실험이 현재 진행 중에 있다.

Abstract - Evaporated Al/Pd thin films were irradiated with various doses to produce intermetallic compounds. In order to study the first phase formation and phase sequence, RBS and TEM studies have been used. It was found that the initial phase formed by irradiation of 5×10^{15} Ar⁺/cm² was Al₃Pd₂, while 1.5×10^{16} Ar⁺/cm² gave the subsequent phase of AlPd. This phenomenon was analysed using effective heat of formation ($\Delta H'$) model. The experimental results agree with that predicted by effective heat of formation model. This model has been extended to predict the first phase formation and phase sequence by ion beam mixing in metal/Si systems as well as metal/metal systems.

1. 서 론

이온선 혼합법(Ion Beam Mixing)은 A와 B 두 물질의 박막층을 여러 층으로 진공 증착시킨 다음, 질량이 큰 불활성 기체(Ar⁺, Xe⁺)를 증착된 박막층에

주입시켜 두 층의 경계면에서 화합물 또는 비정질 상태의 박막을 생성시키는 방법이다. 다층박막 구조를 이용하면 이온선 혼합법으로 원자조성비나 원자의 종류에 관계없이 여러 종류의 화합물을 만들 수 있다[1]. 종래의 열처리 방법에 비해 급냉 속도가 월

등히 빠르고 원자의 확산 메카니즘도 다르기 때문에 여러가지 준 안전상태나 비정질상태가 형성되며 야금학적으로 얻을 수 없는 새로운 상도 얻을 수 있다[2]. 이러한 중요성에도 불구하고 아직까지 이온선 혼합시 상형성 및 전이에 대한 열역학적 및 속도론적 연구가 매우 부족한 상태이다.

박막의 경우, 열처리에 의한 상형성 및 전이에 관해서는 Bené[3]를 비롯하여 Gösele[4], Walser, Tu 등[5] 여러 연구자들에 의해서 연구되어 왔으며 특히, 근래에 Pretorius[6]의 유효생성열 개념은 대부분의 금속/금속 및 금속/실리콘계의 상전이에 대해서 비교적 적절한 해석으로 받아들여지고 있다. 그러나, 이온선 혼합시의 상형성 및 전이에 관해서는 적절한 모델이 없는 실정이며 특히, 이온선 혼합에 의한 상형성에 대한 열역학적 및 속도론적 접목은 거의 연구가 이루어지지 않고 있다. 이온선 혼합과정에서 중요한 역할을 하는 것은 이체충돌에 의한 캐스캐이드 혼합, RED 확산 및 핵자 형성 등과 같은 동역학적인 작용과 열확산, 평형상태도 등과 같은 열역학적 작용이다. 열역학적인 관점에서 보면, 가장 큰 음의 값의 생성열을 가진 상이 가장 큰 열역학적 구동력을 가지게 되고, 따라서 상형성시 제일 먼저 형성된다. 그러나, 많은 경우에 그러한 열역학적인 관점에 의한 예측은 실험결과와 일치하지 않고 있으며, 이러한 경우에는 보통 처음과 그 다음의 상형성을 결정하는데 있어서 열역학적 구동력의 역할이 원자의 공급과 같은

동역학적인 인자보다 영향력이 떨어지는 경우라고 사료된다. 따라서, 이온선 혼합시 A/B 계면에서의 혼합영역에서 상이 형성될 경우, 생성열(ΔH_f) 대신 유효생성열($\Delta H'$)을 적용해야 한다. 유효생성열 개념이란, 반응 중에 방출된 총열량은 그램원자당 생성열과 반응에 관계한 원자갯수와의 곱과 같다는 것이다. 어떤 반응 중에 소비된 원자의 갯수는 단일상에서의 그램원자당 생성열만큼이나 중요한 요인이 된다. 결국, 유효생성열은 혼합에 기여하는 원자의 갯수에 관계되며, 혼합에 기여하는 원자의 갯수는 상형성시 원자의 이동도와 원자의 공급량에 의존한다고 볼 수 있다. 이온선 혼합시 상형성 과정은 이러한 유효생성열 개념을 이용하여 설명되어질 수 있다.

본 연구에서는 금속/금속계 특히, Al/Pd계에서의 이온선 혼합에 의한 초기상 형성 및 상전이에 대한 실험결과를 열역학적 및 속도론적 관점에서 해석해 보고, 다른 금속/금속 및 금속/실리콘계에 확대 적용해 보고자 한다.

2. 실험 방법

이온선 혼합을 수행하기 위한 장치를 그림 1에 나타내었다. 먼저 이온을 생성하여 추출시키는 100 keV 가속기와 이온선 측정기가 있으며, 이들은 진공을 깨뜨리지 않은 상태에서 박막에 이온을 주입시키기 위하여 이온선 혼합함과 직접 연결되어 있다. 이온선

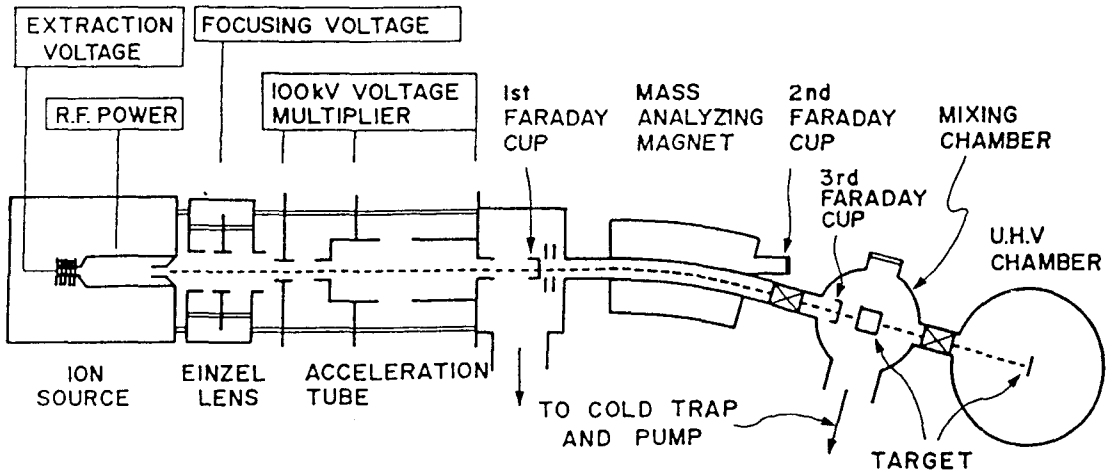


그림 1. 100 keV 가속기를 이용한 실험장치의 개요도.

혼합함은 시료를 회전시킬 수 있고, 상·하로 이동시킬 수 있도록 되어 있으며 이중박막을 증착시키기 위한 두 개의 필라멘트와 증착된 박막의 두께를 측정할 수 있는 수정 결정 진동자로 구성되어 있다. 기판을 회전시키는 장치는 균일한 증착막과 혼합층을 얻기 위하여 분당 5회전 시켰으며 기판을 상·하로 오르내릴 수 있는 장치는 증착 후 이온선 혼합을 수행할 때 이온선 중심 위치로 이동시키며, 또한 Faraday cup을 이동시켜 이온선 분포를 측정할 때 사용하였다. 보통의 이온주입장치에서는 정전 또는 자기 주사 장치를 사용하는데, 본 연구에서는 기계적인 회전장치를 사용하였다. 수정 결정 진동자는 수냉식으로 냉각시킬 수 있도록 하여 장시간 증착시 복사 열에 의한 온도 상승을 막을 수 있도록 하였다.

이중박막의 균일한 증착이 형성되는가를 조사하기 위하여 지름 22 mm의 산화되지 않은 구리판을 초음파 세척기로 트리클로 에틸렌, 아세톤 및 18 MΩ의 탈이온 증류수 등을 이용하여 연속적으로 세척하였다. 혼합한 내부에서 구리판의 위치를 각각 이온선 중앙 위치, 중앙에서 5 mm 위, 중앙에서 5 mm 아래 위치에 놓고 Pd를 초당 1 Å의 증착속도로 증착하였다. 본 연구의 주된 시료인 Al/Pd/glass에 대한 이온선 혼합을 조사하기 위하여 구리판의 세척 순서대로 glass를 세척한 후 혼합함에 넣었다. 이 때 박막 증착 및 이온 주입에 의한 기판의 온도상승을 막기 위하여, 열 흡수제 역할을 하는 구리로된 시료 고정대 위에 열 전도성 화합물(Dow Corning Co. 342 heat transfer compound)로 접착시켰다. 그 후에 Pd를 초당 1 Å의 증착속도로 유리 기판 위에 200 Å 증착시키고 진공 상태를 계속 유지시키면서 Al을 초당 1 Å의 증착속도로 각각 500 Å, 700 Å 증착시켰다. 진공도는 기본 압력이 5×10^{-7} torr에서 증착하는 동안 1×10^{-6} torr로 증가하였다. 이와 같이 증착된 Al/Pd/glass의 시료에 Ar⁺ 이온을 주입시키기 위하여 시료를 아래로 이동하여 이온선 중심부근에 위치하도록 하였다. 균일한 혼합층을 생성시키기 위하여 Ar⁺ 이온 주입분당 5회전 시켰다. 가속기로부터 Ar⁺ 이온을 시료에 주입시켜 이온선 혼합을 수행하였으며 혼합의 이온선량에 따른 의존성을 조사하기 위하여 Ar⁺ 이온을 $1 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{16}$ Ar⁺/cm²의 범위로 변화시켜 주입하였다.

증착된 박막의 두께에 대한 균일성과 깊이에 따른

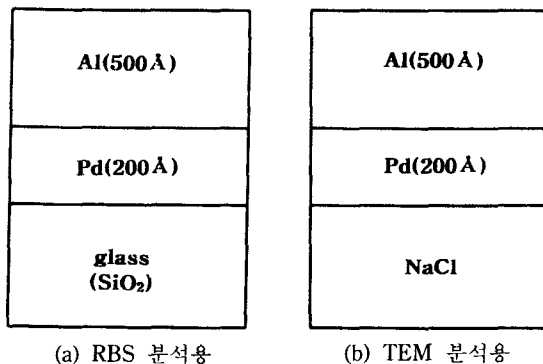


그림 2. 이온선 혼합실험에 사용한 시편.

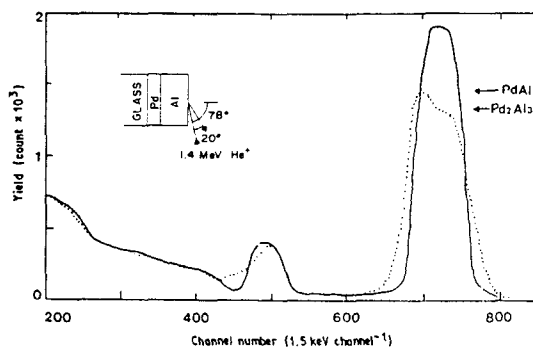


그림 3. 상온에서 80 keV, 1×10^{16} Ar⁺/cm²으로 이온선 혼합한 시료(점선)와 증착만 시킨 시료(실선)의 RBS 스펙트럼.

혼합분포를 분석하기 위하여 1.4 MeV의 He⁺ 이온을 사용하는 RBS를 이용하였으며, 이온선량에 따라 Al/Pd계에 생성된 금속간 화합물의 구조를 규명하기 위하여 TEM을 사용하였다. TEM 분석용 시편은 NaCl 단결정 위에 두께가 200 Å 되도록 Pd를 증착시키고 다시 그 위에 두께가 500 Å 되도록 Al을 증착시켜 80 keV의 Ar⁺ 이온을 각각 5×10^{15} , 1×10^{16} , 1.5×10^{16} Ar⁺/cm²의 이온선량을 사용하여 이온선 혼합을 한 후 TEM 분석을 하였다. 실험에 사용된 시편을 그림 2에 도시하였다. 깊이에 따른 금속간 화합물 분석을 위해서 XPS를 이용하였으며 혼합변화폭은 AES를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실험결과

그림 3은 상온에서 80 keV, 1×10^{16} Ar⁺/cm²으로

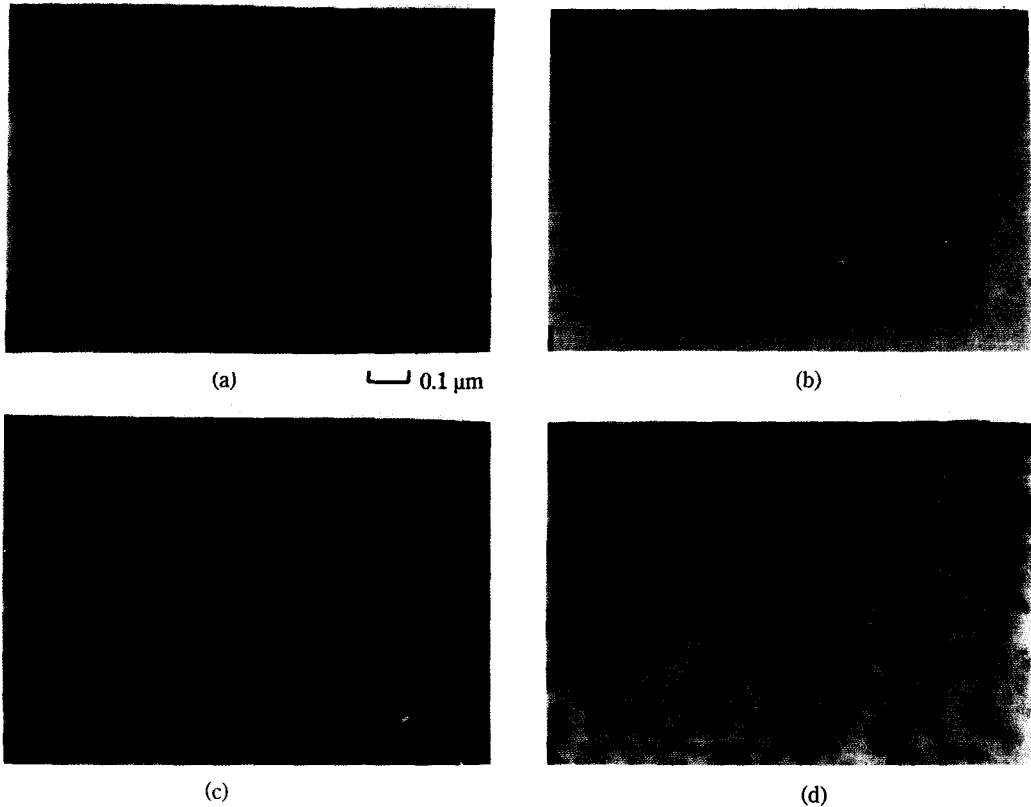


그림 4. TEM image. (a) 이온선 혼합전, (b) $5 \times 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 주입, (c) $1 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 주입, (d) $1.5 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 주입.

이온선 혼합시킨 시료 $\text{Al}(500 \text{ \AA})\text{Pd}(200 \text{ \AA})/\text{SiO}_2$ 와 증착만 시킨 시료의 RBS 스펙트럼이다. 이 때, He^+ 의 입사에너지는 1.4 MeV이었고 시료를 He^+ 입사방향에 대해 78° 기울여 위치시켰다. 그림에서 보는 바와 같이 $1 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 으로 이온선 혼합시킨 시료의 RBS 스펙트럼 분석결과, Al의 뒤쪽과 Pd의 앞쪽의 스펙트럼에 스텝이 형성되어 Al_mPd_n 의 금속간 화합물이 형성됨을 알 수 있다. AES 분석결과에서도 Al/Pd 경계면의 평평한 스펙트럼이 나타났으며 이로부터 금속간 화합물 Al_mPd_n 이 형성되었음을 확인할 수 있다. Al_mPd_n 의 조성비는 Al과 Pd의 고른 평탄면의 높이와 원자번호로부터 결정할 수 있다. 그림 3에서 Al_mPd_n 층의 화학양론을 구해보면 m/n값이 1.5이며 Al_3Pd_2 가 형성되었음을 알 수 있다. 또한, 이온선량 $1.5 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 인 경우에는 같은 방법으로 분석한 결과, m/n의 값이 1.05로서 AlPd가 형성되었다.

그러나 RBS 스펙트럼 분석만으로는 화합물 형성

여부를 정확하게 관찰할 수 없다. 이온선 혼합에 의하여 형성된 상을 명확하게 규명하기 위해서, 준비된 시료를 여러 가지 이온선량으로 이온선 혼합시킨 다음, XPS와 TEM을 사용하여 형성되는 상을 규명하였다. 그림 4는 이들 시료에 대한 TEM image 사진이다. 이 그림의 (a)~(d)는 각각 이온을 주입하지 않은 시료, 5×10^{15} , 1×10^{16} , $1.5 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 의 이온을 주입시킨 시료들에 대한 image 사진이다. 이 그림으로부터 각 시료에 대한 입자의 크기를 알 수 있으며 (a) 시료는 약 60 Å이고, (b)와 (c)는 약 100 Å 정도, (d)는 약 160 Å이다. 이온선량이 증가함에 따라 입자의 크기가 커짐을 알 수 있다. 그림 5는 Ar^+ 이온선량에 따른 회절 양상을 나타내고 있다. 이들 회절무늬는 PDF(Powder Diffraction File)을 사용하여 분석하였다. 이온을 주입시키지 않은 시료에 대해서는 Al과 Pd에 의한 패턴만이 나타났다. $5 \times 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 의 이온선량을 가한 시료의 TEM 회절무늬

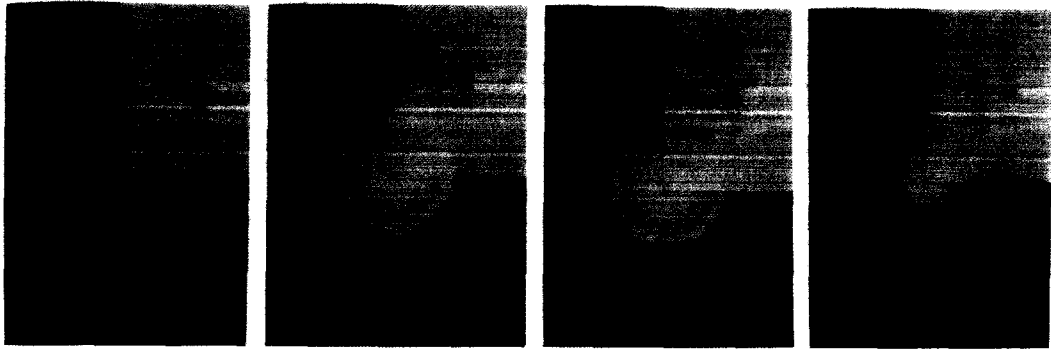


그림 5. 이온선량에 따른 회절 패턴. (a) 이온선 혼합전, (b) $5 \times 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 주입, (c) $1 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 주입, (d) $1.5 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 주입.

사진에는 Al과 Pd에 의한 전형적인 원형무늬 이외에 Al_3Pd_2 에 대한 회절무늬도 나타났다. 이온선량이 증가된 시료의 경우, Pd에 대한 회절무늬는 나타나지 않았으며 Al에 대한 미소한 패턴이 나타났다. Al_3Pd_2 이외에 새로운 상인 AlPd에 대한 회절무늬도 나타났다. Pd에 대한 회절무늬가 나타나지 않은 것은 시료 제작시 증착된 두께가 200 \AA 으로서 이온선량에 따라 먼저 Al_3Pd_2 를 형성시키고, 이온선 혼합이 진행됨에 따라 균일한 AlPd상을 형성시키면서 Pd이 모두 소모되었기 때문으로 사료된다. 이온선량이 증가함에 따라 형성되는 상은 AlPd로서 이 현상은 RBS 분석 결과와도 일치하고 있다. 이상의 실험결과를 바탕으로 Al/Pd계의 이온선 혼합시 상변화 과정을 그림 6에 도시하였다.

3.2. 상형성 및 전이에 관한 기존의 예측

2원계 다층박막에 대한 열처리 및 이온선 혼합 과정시의 상형성 및 전이를 예측하기 위한 몇 가지 경험적 법칙이 제시되어 왔다. Walser와 Bené[3]는 열처리에 의해 형성되는 첫번째 상은 2원계 평형상태에서 최저 공정점에 해당하는 조성으로부터 가장 가까운 등조성용융화합물(congruently melting compound)이라고 제안하였다. 이 법칙은 여러 가지 금속/실리콘계에 대해서는 어느 정도 실험결과와 일치하고 있다. 한편, Tsaur[7]는 첫번째 상과 잔류원소 사이의 화합물 중에서 금속/실리콘계의 열처리시 형성되는 두번째 상은 액상선과 포정(또는 포석)점 사이의 온도차가 가장 적은 화합물이 형성된다고 하였

Phase sequence of Al/Pd

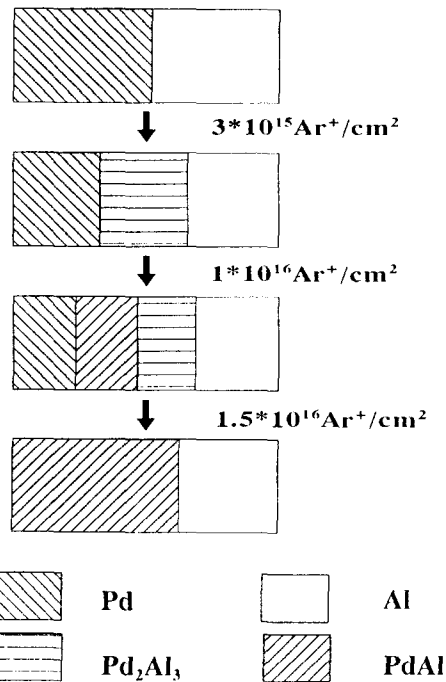


그림 6. 이온선 혼합에 의한 상변화 과정.

다. Tsaur가 제안한 화합물에는 등조성용융화합물 뿐만 아니라, 비등조성용융화합물(noncongruently melting compound)까지 포함하고 있다. Bené[8]는 기존의 경험적인 법칙을 금속/금속계에도 적용하여 몇 가지 계에 대해서 실험결과와 일치하고 있음을 보여주었다. 이 외에 Ronay[9]는 2원계 상태에서

중양에 해당하는 공정점과 확산원소, 계면 자유에너지 등을 고려하여 초기상을 예측하기도 하였다.

그러나 이상의 여러 가지 법칙들은 열역학 데이터를 직접적으로 사용하고 있지 않으며, 실제로 박막 계면의 초기 반응에 관여하는 열역학 데이터는 평형 열역학 데이터와는 다르다. 특히, 박막에서처럼 두 원소의 지속적인 공급의 유무에 따라 반응이 제한되는 경우와 반응계면 자체가 이동하는 경우에는 더욱 그러하다. 따라서, 이러한 비평형 열역학 및 속도론적인 고려를 충분히 하지 못한 기존의 모델들은 많은 계에서 실험결과를 정확히 예측하지 못하고 있다. 이러한 관점에서 볼 때, 근래에 Pretorius[6]가 제안한 유효생성열 개념은 초기상과 연속적인 상전이에 대해서 이러한 여러 가지 비평형 조건들을 어느 정도 고려했다고 볼 수 있다. 생성열 자체를 조성의 함수로 나타낸 이 개념은 금속/알루미늄계[6] 및 금속/실리콘계의 대부분에 대해서 열처리시의 실험결과와 매우 일치하고 있다. 그러나, 현재까지 이온선 혼합에 의한 초기상 형성 및 전이에 관한 모델은 아직까지 거의 제시되지 못하고 있다.

3.3. 이온선혼합에 의한 Al/Pd계의 상전이

R. Y. Lee 등은 TEM을 이용하여, $5 \times 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 으로 이온선 혼합을 시키면 반응하지 않고 남아 있는 다결정 Al과 Pd 그리고 Al_3Pd_2 가 형성되며, 이온선량을 $1 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 으로 조사시키면 Al_3Pd_2 와 더불어 AlPd가 생성이 되고, Pd는 모두 반응을 하여 소모되었다고 하였다. 또한 Pd보다 더 두껍게 증착된 Al은 계속 남아 있으며, 이온선량을 더 증가시켜 $1.5 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 으로 조사시키면 Al_3Pd_2 가 점점 감소하기 시작한다고 보고하였다[10]. 최근, Hung 등에 의하면 AlPd는 이온선 충격에 덜 민감하여 결정체로 남아 있으며 Xe⁺ 조사에 의하여 Al_3Pd_2 가 AlPd나 비정질 상으로 전이된다고 하였다[2]. 이 결과는 본 실험에서 사용한 Ar⁺에 의한 이온선 혼합의 결과와도 잘 일치한다. 이것은 상형성과 전이가 이온선혼합에서 사용되는 이온의 질량과 밀접한 관계가 있음을 보여준다. 통상적인 열처리의 경우, Al/Pd계에서는 Bené 법칙에 의해서 가장 낮은 공정온도를 갖는 조성점에서 가장 인접한 상인 Al_3Pd 나 Al_4Pd 가 형성되는 것으로 알려져 있으나, 상온에서 이온선 혼합법에 의해 형성되는 초기상은 Al_3Pd_2 이며 이온선량이 증가함에

따라 Al_3Pd_2 뿐만 아니라 AlPd상이 형성됨을 알 수 있다. TEM 분석에 따르면 350°C에서 1시간 동안 열처리만 실시한 시료는 Al_3Pd 및 반응을 하지 않고 남아있는 Al과 Pd이 관찰되는 반면, 이온선 혼합시킨 후 열처리한 시료는 Al_3Pd_2 와 AlPd의 상을 형성하고 있다. 잔류하는 Al과 Pd의 반응은 열처리 하기전 이온선 충격에 의하여 형성된 빈자리에 기인한 확산에 의하여 급격히 증가하며, Al_3Pd 상은 열처리전 이온선 충격에 의하여 감소되었다. 이것은 Al_3Pd 상이 이온선 충격에 매우 민감하며, Al_3Pd 상은 준안정상인 AlPd로 전이하기 때문이다. 한편, 결정구조가 복잡한 상은 이온주입시 이온과 표적원자의 충돌로 인하여 결정구조가 간단한 상으로 전이되거나 비정질 상태로 변하기 때문에 단위 셀(cell) 당 5개의 원자를 갖는 결정구조(hp5)인 Al/Pd계의 초기상 Al_3Pd_2 는 단위 셀 당 2개의 원자를 갖는 결정구조(Cs2)인 AlPd상으로 전이한다.

Al/Pd계와 원자질량과 화학적 구동력이 비슷한 Pd-Si계에서는 열처리법과 이온선 혼합법에 의해 생성된 상(Pd_2Si)은 동일한 반면, 금속-금속계인 Al/Pd계는 이온선 혼합법에 의하여 형성된 상은 열처리법에 의해 형성된 상과 동일하지 않다. 열처리법에 의하여 형성되는 상은 열평형 상태에서 형성되지만, 이온선 혼합법에 의해 형성되는 상은 이온선 충격시 표적원자를 준안정 상태로 여기된 상태에서 형성되며 비평형 상태이다. 따라서, 이온선 혼합에 의하여 생성되는 Al/Pd계에서의 초기상인 Al_3Pd_2 는 이온선량이 증가함에 따라 결정구조가 간단한 AlPd상으로 전이되어 안정한 상태의 최종상으로 남게 되며 열처리에 의하여 형성된 상과는 다른 상이 형성된다[11]. 다음 절에서는 유효생성열개념을 이온선 혼합에 도입하여 이온선 혼합에 의한 상변화에 적용하고, 이온선 혼합에 의한 상형성 및 전이과정을 예측할 수 있는 모델을 제시해 본다.

3.4. Effective Heat of Formation

생성열을 조성의 함수로 생각하여 유효생성열 개념을 도입할 수 있다. 즉, 고상반응(Solid State Reaction)에서 계면에서의 상형성은 비평형공정이다. 화합물 형성시에 평형체적 내에서는 여러가지 상들이 혼합되어 동시에 나타나지만 특정 계면에서는 오직 하나의 화합물상이 나타나게 된다. 예를 들어, Al/Zr의

경우에 성장계면에서는 9개의 평형상들의 형성이 가능하지만 실제로는 반응에 대한 자유에너지 변화를 고려할 경우, 성장계면에서는 Zr과 Al의 유효농도를 고려해야 한다.

유효생성열($\Delta H'$)은 다음과 같이 정의할 수 있다 [12].

$$\Delta H' = M \left(\frac{\Delta H}{N} \right) \quad (1)$$

여기서, ΔH 는 반응에 유효한 총 원자수가 모두 반응에 참여했을 때의 생성열이며, M 은 반응에 참여한 총 원자수, N 은 반응에 참여할 수 있는 총 유효 원자수(A원자+B원자)이다. 이러한 유효생성열 개념으로부터 단상이 형성됨을 알 수 있다. 계면에서는 동적 비평형 공정이며 과잉의 원자들이 다음 화합물 형성에 매우 유용하므로 유효 생성열은 제한원소(limiting element)를 갖게 된다. 제한 원소가 완전히 소비된다고 할 때, 성장계면에서의 유효 농도는 2원계에서 가장 낮은 공정점 조성이라고 가정한다. 제한원소는 유효농도에서 각 화합물이 형성될 경우 상대적으로 부족한 원소로 정의된다. 반응가능한 총 원자수와 실제 반응에 참여한 원자수를 고려하여 다음과 같은 식을 만들 수 있다. 반응에 참여한 A원자 수를 M_A 라 하면,

$$M_A = NC_a = x \quad (2)$$

여기서, C_a 는 제한원소의 유효농도이다. 마찬가지로 반응에 참여한 B원자 수 M_B 는

$$\begin{aligned} M_B &= \frac{y}{x} M_A \\ &= \left(\frac{1-C_c}{C_c} \right) M_A \\ &= \left(\frac{1-C_c}{C_c} \right) NC_a \end{aligned} \quad (3)$$

여기서, C_c 는 제한원소의 화합물 농도이다. 따라서, 반응에 참여한 총 원자수 M 은

$$\begin{aligned} M &= M_A + M_B \\ &= NC_a + NC_a \left(\frac{1-C_c}{C_c} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= NC_a \left(1 + \frac{1-C_c}{C_c} \right) \\ &= NC_a \left(\frac{1}{C_c} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

결국, 유효생성열은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \Delta H' &= M \frac{\Delta H}{N} \\ &= N \frac{C_a}{C_c} \frac{\Delta H}{N} \\ &= \Delta H \frac{C_a}{C_c} \\ &= \Delta H + \frac{\text{available conc. of limiting element}}{\text{compound conc. of limiting element}} \end{aligned} \quad (5)$$

유효생성열이 음으로 가장 큰 값을 갖는 상 즉, 가장 많은 에너지를 계로부터 방출시킬 수 있는 상이 먼저 형성되기 쉽다. 따라서, 화합물 조성에서 가장 큰 자유에너지 변화를 갖는 상일지라도 그 상이 유효농도에서 핵생성하기 힘들다면 특히, 이동하고 있는 계면에서는 그 상이 꼭 형성될 필요는 없다.

3.5. First Phase Formation

유효생성열 개념을 이용하여 첫번째 형성상을 예측하기 위해서는 성장계면에서 두 반응 원소들의 유효농도를 알아야 한다. 박막에서의 고상반응은 비평형 공정이며 따라서, 성장계면에서의 초기 유효농도는 두 반응 성분들간의 상대적인 두께와는 무관하다고 볼 수 있다. 실제로, 성장계면에서의 유효농도에 영향을 주는 인자들로는 가장 낮은 온도의 공정점, 불순물, 원자 이동도, 확산 원소 등 여러가지가 있을 수 있다. 이것은 용액 열역학에서 활동도 계수를 이용한 유효농도의 개념과 비슷하다.

Ashby, Brown 등[13]에 의하면, 고상확산에 대한 활성화 에너지는 고상의 용해온도에 직접적인 비례 관계에 있다고 하였다(즉, $E_{act} \propto T_{m.p.}$) 활성화에너지를 이용하여 원자의 이동도를 결정할 수 있으며 원자의 이동도가 가장 크고, 반응 계면에서 가장 효과적인 혼합이 일어나는 조성은 최저 공정점에 해당하는 조성 또는 최적 액상선에 해당하는 조성으로 예상된다. 따라서, 본 연구에서는 2원계에서 최저공정온도에 해

당하는 조성을 유효농도로 택하였다. 통상의 열처리 법과는 달리, 이온선 혼합에서는 외부에서 에너지를 가진 이온을 입사시키기 때문에 새로이 형성되는 상의 결정구조도 많은 영향을 미친다. 즉, 이온 주입시 결정구조가 복잡한 상은 이온과의 충돌에 의해 오래 유지할 수 없게 되며 구조가 간단한 상으로 전이되거나 비정질상태로 변하게 된다. 또한, 구조가 복잡한 상은 상대적으로 핵생성 및 성장하기도 어렵게 된다.

이온선 혼합시 형성되는 첫번째 결정상에 대한 예측 모델을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

“2원계 박막에서 이온선 혼합에 의해 형성되는 첫번째 결정상은 핵생성 장벽이 없을 경우, 최저 공정점(또는 최저 액상선)에 해당하는 조성에서 유효 생성열이 음으로 가장 큰 값을 나타내는 상이 형성된다. 핵생성 장벽이 있을 경우에는 유효생성열이 비슷한 값을 갖더라도 상의 구조가 더 간단한 상이 먼저 형성된다.”

Al/Pd계에서 형성 가능한 화합물들에 대한 각각의 유효 생성열 값을 표 1에 나타내었다. 유효농도(8 at %Pd)에서 각각의 화합물 형성에 대한 제한원소는 Pd이며 유효생성열값을 고려해 볼 때, $Al_3Pd(\Delta H' = -3.97 \text{ kcal/g}\cdot\text{atom})$ 와 $Al_3Pd_2(\Delta H' = -3.96 \text{ kcal/g}\cdot\text{atom})$ 가 초기상으로 형성될 가능성이 가장 크다. 그러나, 구조적 인자를 고려해 볼 때, Al_3Pd_2 는 구조가 비교적 간단하며(5원자/cell) Al_3Pd 는 Al_3Pd_2 에 비해서 상대적으로 구조가 매우 복잡하다. 따라서, Al/Pd의 이온선 혼합시 형성되는 초기상은 Al_3Pd_2 로 예측할 수 있다. 이러한 예측은 본 실험결과와 정확히 일치하고 있음을 알 수 있다. 계산된 결과를 바탕으로 유효생성열 다이어그램을 Al/Pd계의 2원계 상태도와 함께 그림 7에 도시하였다. 그림 7에서 보는 바와 같이 초기 계면의 유효 농도에서 Al_3Pd_2 가 형성됨을 알 수

있다. 각각의 화합물에 대한 생성엔탈피만을 고려할 경우에는 AlPd가 형성될 것으로 예측되나, 유효생성열 개념을 이용할 경우에는 실험결과와 일치하고 있다.

3.6. Phase Sequence

초기에 Al/Pd 계면에서 첫번째 상이 형성된 후

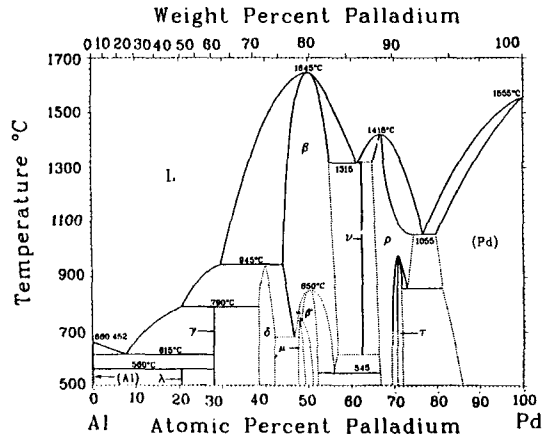
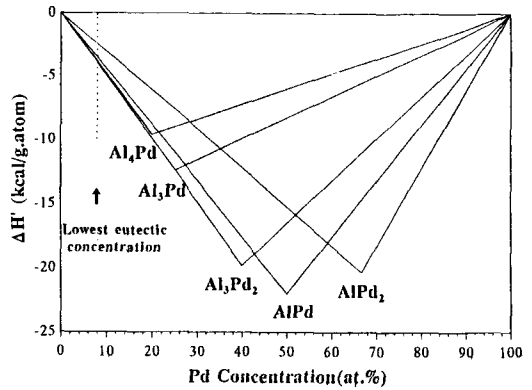


그림 7. Al/Pd계의 2원계 상태도 및 유효생성열 다이어그램.

표 1. Al/Pd계의 가능한 화합물에 대한 생성열(ΔH_f) 및 유효생성열($\Delta H'_f$)

Compound	Composition Al/Pd	Limiting element	원자수 (단위격자)	ΔH_f (kcal/g·atom)	$\Delta H'_f$ (kcal/g·atom)	Predicted 1st phase	Observed 1st phase
Lowest eut.=	0.920/0.080						
Al_4Pd	0.800/0.200	Pd	90	-9.6	-3.84		
Al_3Pd	0.750/0.250	Pd	(?)	-12.4	-3.97		
Al_3Pd_2	0.600/0.400	Pd	5	-19.8	-3.96	Al_3Pd_2	Al_3Pd_2
AlPd	0.500/0.500	Pd	26	-22.0	-3.52		
AlPd	0.333/0.667	Pd	12	-20.3	-2.44		

남아있는 과잉의 원자는 다음 생성상에 큰 영향을 미치며 반응은 과잉의 원자가 있는 방향으로 진행된다. 즉, 이온선 혼합시 나타나는 상의 연속성에 대한 예측 모델을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

“2원계 박막에서 이온선 혼합에 의해 초기상과 잔류하는 원소사이의 계면에서 형성되는 두번째 상은 2원계 상태도에서 초기 유효 농도로부터 잔류하는 원소가 많은 방향으로 가장 큰 음의 유효생성열 값을 갖는 상이 형성된다. 여기에서도 상의 구조가 매우 복잡할 경우에는 핵생성하기 어려운 경향성을 나타낸다.”

Al/Pd의 경우에는 두번째 상이 AlPd이며 최종적인

안정상으로 남아 있었다. 첫번째 상인 Al₃Pd₂로부터 두번째 상인 AlPd로의 전이과정은 역시 유효생성열 개념을 이용하여 설명되어질 수 있다. 그림 7에서 보듯이 초기에 유효 농도에서 형성된 Al₃Pd₂상은 계속적으로 Pd의 공급이 늘어남에 따라 조성이 변하게 되어 반응계면에서의 Pd의 상대적인 농도가 약 41 atom% Pd 이상을 넘어서게 되면 Al₃Pd₂와 Pd 계면에서 새로운 상인 AlPd가 형성이 되며 이 조성에서는 Al₃Pd₂에 비해서 AlPd의 유효생성열값이 음으로 더 큰 값이기 때문에 Al₃Pd₂는 완전히 AlPd로 전이되었다.

이상의 결과로부터 유효생성열 개념을 이용한 Ion

표 2. 여러 가지 금속/실리콘계에 대한 예측결과 및 실험결과

System	Compound	Composition M/Si	Limiting element	ΔH_f (kcal/g·atom)	$\Delta H'_f$	Predicted 1st phase	Observed 1st phase
Nb/Si	Lowest eut.=	0.050/0.950					
	NbSi ₂	0.333/0.667	Nb	-7.3	-1.10	NbSi ₂	NbSi ₂
	Nb ₅ Si ₃	0.625/0.375	Nb	-10.9	-0.87		
	Nb ₃ Si	0.750/0.250	Nb	-7.9	-0.53		
Co/Si	Lowest eut.=	0.770/0.230					
	CoSi ₂	0.333/0.667	Si	-8.2	-2.83	Co ₂ Si	Co ₂ Si
	CoSi	0.500/0.500	Si	-12.0	-5.52		
	Co ₂ Si	0.667/0.333	Si	-9.2	-6.35		
Fe/Si	Lowest eut.=	0.680/0.320					
	FeSi ₂	0.333/0.667	Si	-5.6	-2.69	FeSi	FeSi
	FeSi	0.500/0.500	Si	-9.6	-6.14		
	Fe ₅ Si ₃	0.625/0.375	Si	-4.6	-3.92		
	Fe ₃ Si	0.750/0.250	Fe	-5.6	-5.08		
Pt/Si	Lowest eut.=	0.770/0.230					
	PtSi	0.500/0.500	Si	-7.9	-3.63	Pt ₂ Si	Pt ₂ Si
	Pt ₂ Si	0.667/0.333	Si	-6.9	-4.77		
Ti/Si	Lowest eut.=	0.160/0.840					
	TiSi ₂	0.333/0.667	Ti	-10.7	-5.14	TiSi ₂	TiSi ₂
	TiSi	0.500/0.500	Ti	-15.5	-4.96		
	Ti ₅ Si ₃	0.626/0.375	Ti	-17.3	-4.43		
Cr/Si	Lowest eut.=	0.180/0.820					
	CrSi ₂	0.333/0.667	Cr	-9.6	-5.19	CrSi ₂	CrSi ₂
	CrSi	0.500/0.500	Cr	-9.5	-3.42		
	Cr ₅ Si ₃	0.625/0.375	Cr	-9.8	-2.82		
	Cr ₃ Si	0.750/0.250	Cr	-8.3	-1.99		
V/Si	Lowest eut.=	0.050/0.950					
	VSi ₂	0.333/0.667	V	-24.6	-3.69	VSi ₂	VSi ₂
	V ₅ Si ₃	0.625/0.375	V	-12.0	-0.96		
	V ₂ Si	0.667/0.333	V	-12.3	-0.92		
	V ₃ Si	0.750/0.250	V	-6.8	-0.45		

Beam Mixing에서의 초기상 형성 및 전이에 대한 예측 모델이 Al/Pd계에 대해서 매우 만족스러운 결과를 나타내고 있음을 알 수 있다.

3.7. 금속/실리콘계의 초기 상형성에 관한 예측

이온선 혼합시 초기 상형성에 대한 예측 모델로서 유효생성열 개념을 이용하여 금속/금속계에 대하여 적용하여 보았다. 이러한 모델은 금속/실리콘계에 대해서도 적용 가능할 것으로 사료된다. 유효생성열 모델을 이용하여 이미 실험결과가 보고된 몇 가지 금속/실리콘계 즉, Cr/Si, Co/Si, Pt/Si, Ti/Si, Nb/Si, V/Si 및 Fe/Si에 대해서 예측된 결과를 표 2에 나타내었다. 유효생성열값으로부터, Cr/Si계에서는 CrSi_2 ($\Delta H_f = -5.19$ kcal/g·atom)가 Cr_5Si_3 ($\Delta H_f = -2.82$ kcal/g·atom), CrSi ($\Delta H_f = -3.42$ kcal/g·atom)보다 먼저 형성되며, Co/Si계에서는 Co_2Si ($\Delta H_f = -6.35$ kcal/g·atom)가 CoSi_2 ($\Delta H_f = -2.83$ kcal/g·atom)나 CoSi ($\Delta H_f = -5.52$ kcal/g·atom)보다 먼저 형성되는 것으로 예측되었다. 마찬가지로 Pt/Si계에서는 Pt_2Si ($\Delta H_f = -4.77$ kcal/g·atom)가 먼저 형성되며, Ti/Si계에서는 TiSi_2 ($\Delta H_f = -5.14$ kcal/g·atom)가 다른 실리사이드 화합물보다 먼저 형성되는 것으로 예측되었다. 또한, Nb/Si, V/Si, Fe/Si계에서는 각각 NbSi_2 , VSi_2 , FeSi 이 초기상으로 예측되었다. 특히, Ti/Si, Cr/Si, Nb/Si 및 Co/Si계에서는 TiSi_2 , CrSi_2 , NbSi_2 , Co_2Si 가 다른 화합물에 비하여 표준생성열값은 더 작은 음의 값을 갖지만, 유효농도에서의 유효생성열값을 고려할 경우에는 이 상들이 각각 훨씬 더 큰 음의 값을 갖게 된다.

최근의 연구 결과로부터 Cr/Si계에서는 CrSi_2 [14], Co/Si계에서는 Co_2Si [15], Pt/Si계에서는 Pt_2Si [16]가

각각 이온선 혼합에 의해 형성되는 첫번째 상으로 보고되었다. 또한, Nb/Si계에서는 NbSi_2 [17], V/Si계에서는 VSi_2 [18], Fe/Si계에서는 FeSi [15]가 각각 첫번째 형성상으로 보고되었으며, 이러한 연구결과들은 모두 유효생성열 개념을 이용하여 예측한 결과와 정확히 일치하고 있다. 한편, Ti/Si계의 경우에는 열처리시 TiSi_2 외에 Ti_5Si_3 가 초기상으로 관찰되는 보고가 있으나, Ar^+ 에 의한 이온선 혼합의 경우에는 TiSi_2 가 첫번째 형성상으로 보고되고 있으며[18] 아직까지 Ti_5Si_3 가 초기상으로 관찰되었다는 보고는 없다.

이상과 같이, 여러 가지 금속/실리콘계에 있어서 이온선 혼합 메카니즘에 의해 형성되는 첫번째 상은 유효생성열개념을 이용하여 설명되어질 수 있음을 알 수 있다. 최근까지 이온선 혼합에 의한 상전이의 연구결과가 보고되지 않은 Zr/Si계에 대해서 유효생성열값으로부터 예측한 결과를 표 3에 나타내었다. 이들에게 대해서는 ZrSi_2 가 첫번째 형성상으로 예측되었다. 현재 이러한 예측 결과를 검증하기 위한 이온선 혼합 실험과 함께 여러 가지 다른 계에 대해서도 연구 및 실험 진행 중에 있다.

4. 결 론

Al/Pd계에 대한 Ion Beam Mixing 실험 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) Al/Pd계에서 이온선 혼합에 의해 형성되는 초기상은 Al_3Pd_2 이며 Pd와 Al_3Pd_2 계면에서 두번째 상인 AlPd상이 형성되었다.

(2) 유효생성열 개념을 이용하여 예측된 첫번째 상(Al_3Pd_2)과 두번째 상(AlPd)은 본 실험 결과와 일치

표 3. Zr/Si계에 대한 이온선 혼합시 초기상 형성 예측 결과

System	Compound	Composition Al/Pd	Limiting element	ΔH_f (kcal/g·atom)	ΔH_f (kcal/g·atom)	Predicted 1st phase
Zr/Si	Lowest eut.=	0.100/0.900				
	ZrSi_2	0.333/0.667	Zr	-12.9	-3.87	ZrSi_2
	ZrSi	0.500/0.500	Zr	-18.5	-3.70	
	Zr_6Si_5	0.550/0.450	Zr	-18.6	-3.38	
	Zr_3Si_2	0.600/0.400	Zr	-18.4	-3.08	
	Zr_5Si_3	0.625/0.375	Zr	-17.2	-2.75	
	Zr_2Si	0.667/0.333	Zr	-16.7	-2.50	
	Zr_4Si	0.800/0.200	Zr	-10.4	-1.30	

함을 알 수 있었다.

(3) 이온선 혼합시 계면반응에 의해 형성되는 초기상 및 상의 연속성은 조성의 함수로서 음으로 가장 큰 유효 생성열을 갖는 상이 형성됨을 알 수 있었다.

(4) 이온선 혼합시 초기 상형성 및 전이에 대한 예측 모델로서 유효생성열 개념은 금속/금속계 뿐만 아니라 금속/실리콘계에서도 실험결과와 일치하고 있다.

참고문헌

1. U. Peak and R. S. Averback, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B7/8**, 561 (1985).
2. L. S. Hung, M. Nastasi, J. Gyulai and J. W. Mayer, *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 672 (1983).
3. R. W. Bené, *J. Appl. Phys.*, **61**(5), 1826 (1987).
4. U. Gösele and K. N. Tu, *J. Appl. Phys.*, **66**(6), 2619 (1989).
5. K. N. Yu and L. J. Chen, *Mat. Sci. Rep.*, **6**, 53 (1991).
6. R. Pretorius, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **25**, 15 (1984).
7. B. Y. Tsaur, S. S. Lau, J. W. Mayer and M.-A. Nicolet, *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 922 (1981).
8. R. W. Bené, *Appl. Phys. Lett.*, **41**, 529 (1982).
9. M. Ronay, *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 577 (1983).
10. R. Y. Lee, C. N. Whang, T. K. Kim, S. O. Kim and R. J. Smith, *Nucl. Instr. Meth.*, **B39**, 114 (1989).
11. S. S. Lau, B. X. Liu and M.-A. Nicolet, *Nucl. Instr. Meth.*, **209/210**, 97 (1983).
12. R. Pretorius, A. M. Vredenberg, F. W. Saris and R. de Reus, *J. Appl. Phys.*, **70**(7), 3636 (1991).
13. A. M. Brown and M. F. Ashby, *Acta Metall.*, **24**, 1088 (1980).
14. B. Y. Tsaur, S. S. Lau and J. W. Mayer, *Appl. Phys. Lett.*, **35**, 225 (1979).
15. B. Y. Tsaur, Ph. D. Thesis, California Institute of Technology (1980).
16. B. Y. Tsaur, S. S. Lau and J. W. Mayer, *Phys. Lett.*, **A71**, 270 (1979).
17. S. Matteson, J. Roth and M.-A. Nicolet, *Rad. Effects*, **42**, 217 (1979).
18. B. Y. Tsaur, *Proc. Symp. Thin Film Interfaces Interact.* (J. E. E. Baglin and J. M. Poate, eds.), Vol. 80-2, p.205. The Electrochemical Society, Princeton, New Jersey, 1980.