

## 총상질화붕소의 결정화도평가방법

리영섭, 김훈, 전철민

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학기술과 기계설비의 발전은 재료의 발전에 의하여 담보됩니다.》《김정일선집》 증보판 제15권 486~487페이지)

질화붕소(BN)는 천연적으로 존재하는것이 아니라 인공적으로 합성한다.

화학적방법으로 합성한 질화붕소는 흑연과 같은 6각고리층들이  $c$ 축방향으로 거의 등간격으로 평행되게 쌓여있지만  $a$ 와  $c$ 축방향으로 무질서하게 변위되어있는 란적층질화붕소(tBN)이다.[1, 3] tBN을 고온처리하면 6각고리층들의 일부가 결정화적인 규칙위치에로 이동함으로써 중간흑연화질화붕소(mBN)가 형성된다. mBN의 결정화도는 고온처리온도에 관계된다. 1 800°C이상의 온도에서는 전체가 결정화된 룡방질화붕소(hBN)가 형성된다.[2]

mBN의 결정화도를 평가하기 위하여 흑연화지수를 리용[3]하거나 3차원질서화도의 개념을 도입하고 (112)선의 반폭을 리용하여 3차원질서화도[4]를 구하였다.

우리는 모의X선회절도형과 측정X선회절도형들을 비교하여 mBN의 적층구조, 립자의 너비와 두께, 질서화된 구역의 몫을 정량적으로 평가하였다.

### 1. hBN결정분말의 X선회절도형을 모의하는 방법

분말에 의한 회절선의 세기는  $H_{hkl}$  구면우에 균일하게 분포되어있는 거꼴살창점들에 의한 회절선들의 중첩의 결과이다. 따라서 분말에 의한 회절선의 세기를 식 (1)에 의하여 계산되는 값  $H_{h+\xi, k+\eta, l+\zeta}$ 를 반경으로 하는 구면에 의한 (hkl)거꼴살창점의 자름면우의 점들에 의한 산란들의 합으로 등가시킬수 있다.

$$H_{h+\xi, k+\eta, l+\zeta} = \frac{2\sin\theta}{\lambda} \quad (1)$$

여기서  $h, k, l$  들은 거꼴살창점의 자리표들,  $\xi, \eta, \zeta$  들은 (hkl)거꼴살창점의 중심으로부터의 거리를 나타내는 자리표,  $\lambda$  는 X선의 파장,  $\theta$  는 회절각이다.

분말계의 회절선세기는 다음과 같이 구할수 있다.

$$I_{hkl}^{(\theta)} = K \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} P_{hkl} A(\theta) \cdot H^2(\theta) \iint G_{hkl}(\xi, \eta, \zeta) \cdot |F_{hkl}(\xi, \eta, \zeta)|^2 \sin \Theta d\Theta d\Phi \quad (2)$$

직각자리표계에서 hBN의 거꼴살창벡토르는 다음과 같다.

$$\vec{H}_{h+\xi, k+\eta, l+\zeta} = (h + \xi - k - \eta) \left( \frac{1}{a} \right) \vec{i} + (h + \xi + k + \eta) \left( \frac{1}{\sqrt{3}a} \right) \vec{j} + \left( \frac{l + \zeta}{c} \right) \vec{k} \quad (3)$$

여기서  $\xi, \eta, \zeta$  들은 다음과 같이 구한다.

$$\begin{cases} H_x = (h - k + \xi - \eta) \left( \frac{1}{a} \right) \\ H_y = (h + k + \xi + \eta) \left( \frac{1}{\sqrt{3}a} \right), \\ H_z = \left( \frac{l + \zeta}{c} \right) \end{cases} \quad \begin{cases} \xi = \frac{a}{2} (\sqrt{3}H_y + H_x) - h \\ \eta = \frac{a}{2} (\sqrt{3}H_y - H_x) - k \\ \zeta = cH_z - l \end{cases} \quad (4)$$

구자리표계에서  $H_x, H_y, H_z$  들은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} H_x &= H_{h+\xi, k+\eta, l+\zeta} \sin \Theta \cdot \cos \Phi \\ H_y &= H_{h+\xi, k+\eta, l+\zeta} \sin \Theta \cdot \sin \Phi \\ H_z &= H_{h+\xi, k+\eta, l+\zeta} \cos \Theta \end{aligned} \quad (5)$$

hBN분말의 X선회절도형은 그림 1과 같다.

그림 1은 너비와 두께가 각각 50, 30nm인 hBN단 결정에 대한것이다. 그것의 흑연화지수는 1.584 7로서 잘 결정화된 hBN결정에 대하여 측정된 흑연화지수 1.6과 거의 비슷하다. 그리고 상대세기값들의 비도 X선분

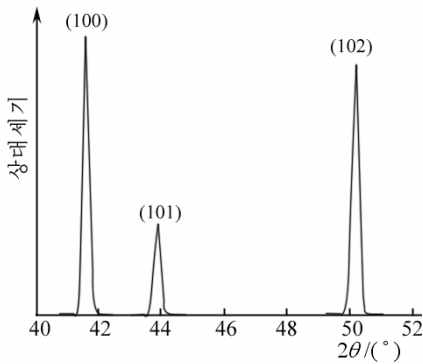


그림 1. hBN분말의 X선회절도형  
석편람자료와 잘 일치한다.

## 2. mBN의 적층구조

각이한 결정화도를 가진 층상질화붕소의 X선회절도형은 그림 2와 같다.

질서화됨에 따라서 (100)과 (101)선들의 세기가 보다 커지고 새로운 (102)반사선이 나타나며 그 세기도 점점 커진다. 만일 tBN이 직접 hBN으로 전환된다면 (101)선과 함께 (102)선들이 동시에 나타나야 하지만 (101)선이 (102)선보다 앞서 나타났다. 이것은 tBN이 hBN으로 직접 이행하는것이 아니라 흑연구조와 같은 중간단계를 거친다고 볼수 있다.

흑연적층구조질화붕소의 X선회절도형은 그림 3과 같다.

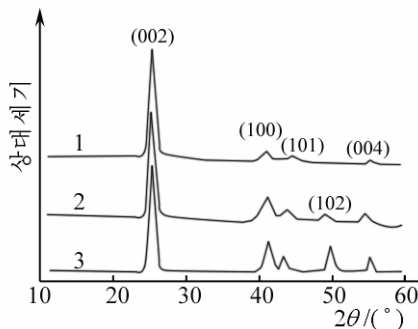


그림 2. 룽방질화붕소의 결정화정도에 따른 X선회절도형의 변화

1- 완전무질서한 mBN, 2- 부분적으로 질서화된 mBN, 3- 완전질서화된 hBN

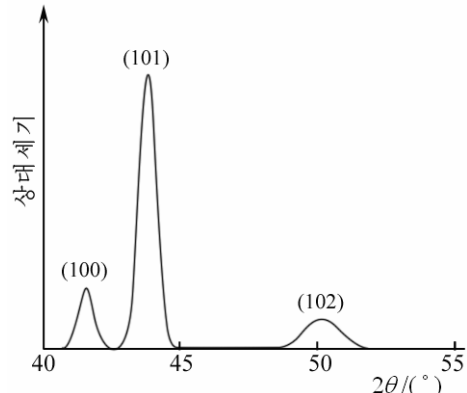


그림 3. 흑연적층구조질화붕소의 X선회절도형

그림 2와 그림 3을 비교하면 tBN은 흑연적층구조를 가진 gBN을 거쳐 hBN으로 이행하며 mBN은 tBN, hBN, gBN적층들로 이루어져있다는것을 알수 있다.

### 3. mBN의 질서화도

지금까지 mBN의 질서화도는 tBN의 농도로 평가되고있다.[4]

논문에서는 mBN이 tBN, hBN, gBN적층들로 이루어졌다고 보고 mBN의 질서화도를 hBN과 gBN적층의 농도들에 의하여 평가하였다.

mBN에 의한 X선회절선의 세기는 다음과 같다.

$$I_{hkl}(\theta) = I_{hkl}^{hBN}(\theta) + I_{hkl}^{gBN}(\theta) + I_{hkl}^{tBN}(\theta) \quad (6)$$

여기서  $I_{hkl}^{hBN}(\theta), I_{hkl}^{gBN}(\theta), I_{hkl}^{tBN}(\theta)$  들은 각각 hBN, gBN, tBN적층들에 의한 회절선의 세기들이다.

그리고 회절선의 간섭함수들은 다음과 같다.

$$G^{hBN}(\xi, \eta, \zeta) = \frac{\sin^2 N_1 \pi \xi}{\sin^2 \pi \xi} \cdot \frac{\sin^2 N_2 \pi \eta}{\sin^2 \pi \eta} \cdot \frac{\sin^2 ((N_3 \cdot \alpha) \pi \zeta)}{\sin^2 \pi \zeta} \quad (7)$$

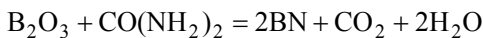
$$G^{gBN}(\xi, \eta, \zeta) = \frac{\sin^2 N_1 \pi \xi}{\sin^2 \pi \xi} \cdot \frac{\sin^2 N_2 \pi \eta}{\sin^2 \pi \eta} \cdot \frac{\sin^2 ((N_3 \cdot \beta) \pi \zeta)}{\sin^2 \pi \zeta} \quad (8)$$

$$G^{tBN}(\xi, \eta, \zeta) = \gamma N_3 \frac{\sin^2 N_1 \pi \xi}{\sin^2 \pi \xi} \cdot \frac{\sin^2 N_2 \pi \eta}{\sin^2 \pi \eta} \quad (9)$$

여기서  $\alpha, \beta, \gamma$  들은 각각 hBN, gBN, tBN적층들의 농도이다.

이와 같이 X선회절도형은  $\alpha, \beta, \gamma, N_1, N_2, N_3$ 의 구조파라미터들에 의존하므로 모의X선회절도형과 측정X선회절도형을 비교하는 방법으로 이 파라미터들을 구할 수 있다.

실제로 다음과 같은 반응에 의하여 우리가 얻은 mBN의 구조파라미터를 구하자.



합성mBN의 X선회절도형은 그림 4와 같다.

이로부터 mBN의 구조파라미터들을 구하였다.

구조파라미터들인  $\alpha, \beta, \gamma, L_a, L_c$  들은 각각 0.23, 0.35, 0.42, 12.5, 11.5nm였다.

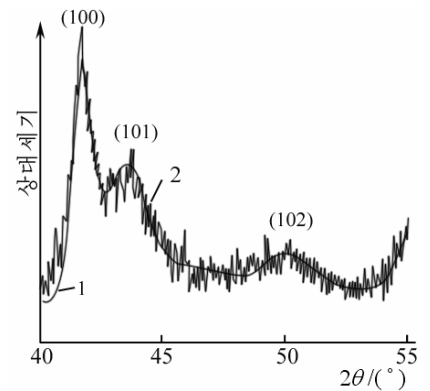


그림 4. 합성mBN의 X선회절도형  
1-리론곡선, 2-실험곡선

### 맺 는 말

hBN, gBN, tBN적층구조들에 대한 X선회절도형들을 모의한 결과 실험자료와 잘 일치하였다. 또한 mBN은 hBN, gBN, tBN적층들로 이루어졌다는것을 밝혔다. X선회절의 측정도형과 모의도형들을 비교하는 방법으로 mBN의 구조파라미터들을 구하였다.

## 참 고 문 헌

- [1] Burcu Ertuğ et al.; <http://dx.doi.org/10.5772/53325>, 2013.
- [2] Milan Hubacek et al.; Journal of Solid State Chemistry, **123**, 215, 1996.
- [3] H. Lorenz et al.; Acta Materialia, **52**, 1909, 2004.
- [4] Mădălina-Gabriela Balint et al.; U.P.B. Sci. Bull., B **69**, 2, 2007.

주체105(2016)년 5월 5일 원고접수

**Estimation Method of Crystallization Degree of Layer Boron Nitride**

*Ri Yong Sop, Kim Hun and Jon Chol Min*

The X-ray diffraction patterns of hBN, gBN and tBN stacking structures were simulated. The simulated results were in good agreement with experimental data. It has been found that mBN consists of hBN, gBN and tBN stacking layers. And we have found the structure parameters of mBN by comparing X-ray diffraction pattern with simulation.

Key words: X-ray diffraction pattern, crystallization degree