

Floating zone 법에 의한 SrTiO₃ 단결정 성장

전병식, 조 현, 오근호

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

SrTiO₃ single crystal growth by floating zone method

Byong Sik Jeon, Hyun Cho and Keun Ho Orr

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

요 약 Floating zone 법으로 strontium titanate 단결정을 육성하였다. 성장조건은 공기 분위기하에서 성장속도 3 mm/hr, 상부축 회전속도 20~25 rpm, 하부축 회전속도 15~20 rpm이었으며 육성한 단결정은 옅은 갈색을 띠고 있었으며 투명하였고 annealing 후 색깔이 없어짐을 확인할 수 있었다. 성장방위는 [112] 방향이었으며 XRD, EDS로 화학양론적인 조성의 SrTiO₃ 단일 결정상임을 알 수 있었다.

350°C, KOH 용액에서 5분동안 chemical etching하여 etch pit pattern을 조사하였으며 상온에서 350°C의 온도 범위에서 유전상수값을 조사하였다.

Abstract Strontium titanate single crystal was grown by floating zone method. Growth conditions are as follows; at air atmosphere, rotation rate of upper and lower shafts were 20~25 rpm, 15~20 rpm respectively and growth rate was 3 mm/hr. As grown crystal was light brown color and transparent. After annealing, color was faded away. Growth direction was [112] direction and it was confirmed that grown crystal has SrTiO₃ single phase and stoichiometric composition by XRD and EDS.

Etch pit pattern was investigated after chemical etching in 350°C, KOH solution for 5 min and dielectric constant was measured at the range of room temperature ~ 350°C.

1. 서 론

Strontium titanate는 상온에서 cubic perovskite 구조(Pm3m)를 가지며 105~99

K 범위에서 nonferroelectric tetragonal phase로 전이하는 물질이다. 순수한 strontium titanate는 상온에서 3.2 eV의 band gap을 가져 화학양론적인 양의 산소를 함유하고 있을 때에는 가시광선 영역에서 투명하며 melting temperature는 약 2040°C이고 congruent melting 양상을 나타낸다. 그 구조는 Sr^{2+} 와 O^{2-} 이온이 공동으로 최밀충진을 이루고, 반경이 작고 전하가 큰 Ti^{4+} 이온이 산소가 이루고 있는 8면체 간격에 위치하고 있다. 각 O^{2-} 이온은 4개의 Sr^{2+} 이온과 2개의 Ti^{4+} 이온이 둘러싸고 있고 각 Sr^{2+} 를 12개의 O^{2-} 이온이 둘러싸고 있다[1].

Strontium titanate는 고유전율 및 주파수, 온도 변화에 대한 안정성과 비교적 큰 기계적 강도를 가져 grain boundary layer capacitor의 주재료 및 diamond와 광학적 성질이 유사하여 망원경, 고배율 현미경의 렌즈 및 프리즘에 응용되고 있으며, 특히 123 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$), 2122 ($\text{Bi}_2\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$), thallium 계열의 2122 ($\text{Tl}_2\text{Ca}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$)와 2223 ($\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$) 등의 고온초전도 박막과의 격자상수 차이로 인한 misfit가 적어서 이들의 epitaxial growth용 기판재료로서 이용되고 있다[2].

Strontium titanate 단결정은 종래에는 주로 Czochralski, Verneuil, hydrothermal, flux법에 의해 육성되어졌으며, 특히 Verneuil법의 경우에는 SrO의 휘발에 따라 melt의 조성이 TiO_2 rich phase로 이동함에 따른 융점강하로 인한 overflow 양상을 나타내어 과량의 SrO를 더 첨가해 주어야만 화학양론적인 SrTiO_3 단결정을 육성할 수 있다고 보고된 바 있다[3,4].

1950년대 후반에 Pfann에 의하여 제안된 zone melting의 원리를 적용한 floating zone 법[5]은 도가니를 사용하지 않음으로써 오염

및 온도의 제약성을 극복할 수 있음은 물론, 성장부위를 quartz tube로 밀폐함으로써 분위기도 조절할 수 있어 결정성장과 정제의 동시 효과를 얻을 수 있으며 zone refining 효과에 의한 조성의 균일성을 유지할 수 있어 congruent melting 양상, incongruent melting 양상을 갖는 재료 뿐만 아니라 고융체 화합물등의 결정성장에 응용할 수 있는 장점을 가진 결정성장법이다.

본 연구에서는 적외선 집중가열방식을 채택한 floating zone 법으로 화학양론적인 조성을 갖는 SrTiO_3 단결정을 육성하고, XRD, EDS, Laue, Chemical etching, 유전상수값 측정 등의 분석을 통해 육성한 단결정을 평가하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 원료분말의 합성

본 연구에서는 결정성장을 위한 원료분말을 제조하는데 있어서 순도 99.9%의 SrCO_3 분말과 99.9%의 rutile 상을 갖는 TiO_2 분말을 출발물질로 사용하여 고상반응법으로 합성하였다. 99.9%의 SrCO_3 분말과 TiO_2 분말을 몰비 1:1로 하여 전자저울에서 정량한 후 용기에 담고 에틸알콜을 가하여 습식으로 12시간 ball mill하여 혼합하였다. 혼합물은 건조시 비중차에 의한 혼합의 불균일성을 제어하기 위해 hot plate 상에서 stirring 하면서 건조시켰다. 건조한 혼합물을 분쇄한 후 알루미늄 도가니에 담고 1100°C에서 12시간 동안 열처리 하여 SrTiO_3 결정상을 갖는 분말을 합성하였다. 고상반응시킨 분말을 미분쇄하여 결정성장의 원료분말로 사용하였다. 합성한 원료분말을 미분쇄한 후

X-ray diffraction 분석을 통해 결정상을 확인하고자 하였다. JCPDS card를 이용하여 X-ray diffraction pattern을 분석한 결과 SrTiO₃ 단일 결정상을 확인하였다. Fig. 1은 합성한 원료 분말의 XRD pattern이며, Fig. 2는 입도분석 결과이다. 평균입경은 약 6.02 μm 이었다.

2.2. 원료봉 제작

합성한 원료분말을 고무튜브에 밀충진하고 내부의 공기를 유압식 rotary vacuum pump를 사용해 빼낸 후 봉합한다. 봉합한 고무튜브를 2000 Kg/cm²의 압력으로 CIP를 하였

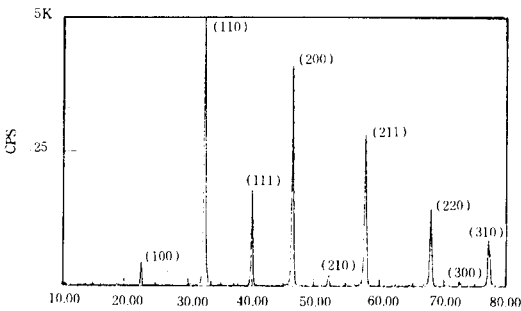


Fig. 1. XRD pattern of synthesized SrTiO₃ powder.

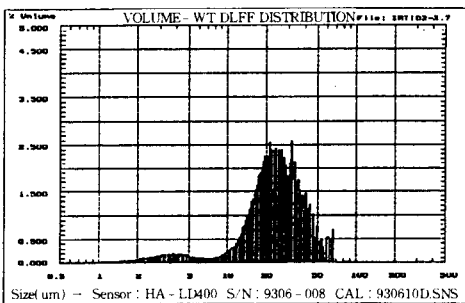


Fig. 2. Powder size distribution analysis of synthesized SrTiO₃ powder.

고 이를 1600 $^{\circ}\text{C}$, 공기 분위기에서 2시간 동안 소결하여 결정성장의 원료봉으로 사용하였다. 소결한 원료봉은 갈색을 띄었으며 길이는 45 ~ 55 mm, 직경은 7 ~ 9 mm였다.

2.3. 결정 성장

소결한 원료봉을 FZ 장치에 장착하여 상부축의 회전속도는 20 ~ 25 rpm, 하부축의 회전속도는 15 ~ 20 rpm, 공기 분위기하에서 성장속도 3 ~ 3.5 mm/hr로 유지하면서 결정성장을 행하였다. Seed로는 소결한 원료봉의 끝부분은 뾰족하게 가공하여 사용하였다. 육성한 단결정은 XRD, Laue, Chemical etching, EDS, 유전 상수값 측정 등의 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 육성한 단결정

화학양론적인 SrTiO₃ 조성을 갖는 원료분말로 제조한 원료봉을 사용하여 SrTiO₃ 단결정을 육성하였다. 결정성장 초기에 defect의 전파방지와 용이성장축으로의 성장을 유도하기 위해 necking을 하였으며 성장시 고-액계면은 불록한 형태를 나타냄을 관찰하였다. 결정성장시 성장조건으로는 공기 분위기하에서 air를 1.5 l/min로 흘러주면서 상부축 회전속도 20 ~ 25 rpm, 하부축 회전속도는 15 ~ 20 rpm, 성장속도는 3 mm/hr로 유지하였다. 육성한 단결정은 산소결핍으로 인해 열은 갈색을 띄고 있었으며 투명하였고 1400 $^{\circ}\text{C}$, 산소분위기하에서 24시간 annealing 후 색깔이 열어짐을 확인하였다. Fig. 3은 육성한 단결정의 실제 사진이다. 최대 직경은 7

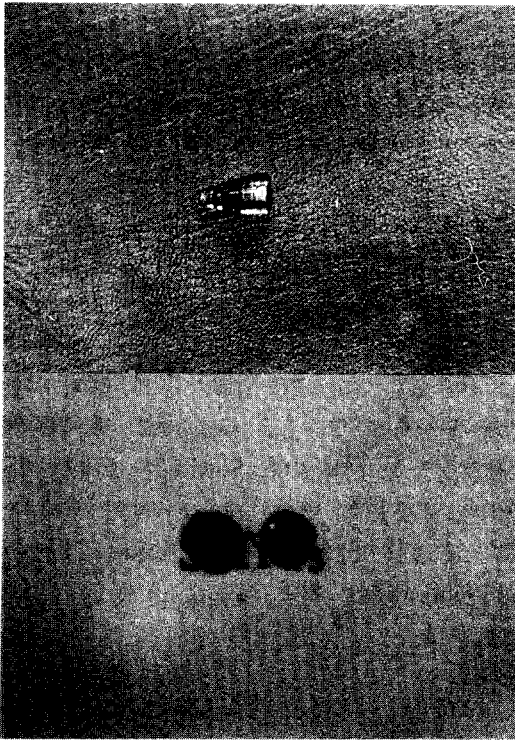


Fig. 3. As grown SrTiO₃ crystal.

mm, 길이는 15 mm였다.

3.2. XRD 분석

육성한 단결정을 미분쇄하여 XRD 분석을 통해 결정상을 조사하였다. 얻어진 XRD peak pattern을 JCPDS card를 통해 조사해본 결과 화학양론적인 조성의 SrTiO₃ 단일 결정상임을 확인하였다. Fig. 4는 육성한 단결정의 XRD peak pattern이다. XRD pattern 분석 data를 통해 격자상수값을 계산해본 결과 $a = 3.919 \text{ \AA}$ 으로 SrTiO₃ 고유의 격자상수값인 $a = 3.905 \text{ \AA}$ [2]과 거의 일치함을 알 수 있었다.

3.3. EDS 분석

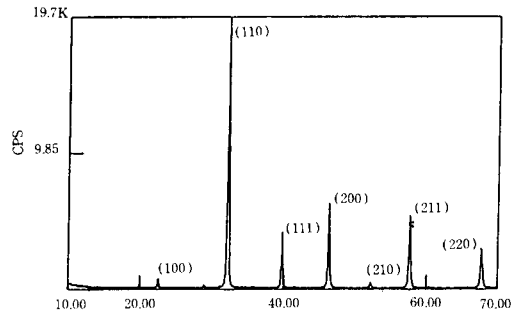


Fig. 4. XRD pattern of grown crystal.

육성한 결정의 조성확인을 위해 EDS 분석을 하였다. 육성한 단결정을 성장방향에 수직한 방향으로 절단한 후 표면을 연마하고 gold coating을 한 후 EDS 분석을 하였다. 분석결과 SrO와 TiO₂의 몰비가 0.955 : 1.022로 화학양론적 조성에 거의 일치함을 확인할 수 있었다. Fig. 5는 EDS 분석결과이다. 따라서 종래의 Verneuil법에 의한 단결정 성장시 SrO의 휘발로 인한 조성변동을, 국부적인 용융대 형성이 가능한 floating zone 법으로 단결정을 육성함으로써 조성변동을 제어할 수 있어 화학양론적인 조성의

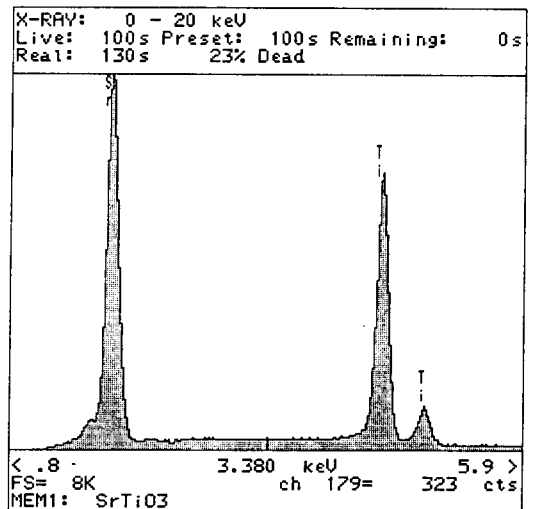


Fig. 5. EDS analysis of grown crystal.

단결정 성장을 유도할 수 있음을 확인하였다.

3.4. Laue 분석

육성된 단결정의 성장방위를 조사하기 위하여 성장방향에 수직으로 절단한 후 표면을 연마한 후 Laue back reflection 분석을 하였다. 얻어진 spot pattern을 조사한 결과 Greninger chart 상에서 3 fold의 대칭형을 갖는 [111] 방위에서 $\delta = 24^\circ$, $\gamma = 12^\circ$ 를 벗어난 [112] 방위로 성장하였음을 알 수 있었다. Fig. 6은 육성된 결정의 Laue back reflection pattern이다.

3.5. Chemical etching

육성된 단결정의 etch pit pattern과 전위 밀도를 조사하기 위해 성장방향에 수직인 방향으로 절단한 후 표면을 연마하고 350°C KOH 용액에서 5분간 chemical etching하였다. Fig. 7은 etch pit pattern의 광학현미경 사진이다. Fig. 7 (a), (b)에서 볼 수 있듯이 결정의 바깥 부분에서 etch pit은 직선형을 이루며 조밀하게 분포하고 있는데 반해 결정 중심부에서는 상대적으로 분포도가 훨씬 낮음을 알 수 있었다. 이는 결정의 가장자리 부분이 안쪽 부분에 비해 부분적인 급냉에 의해 급속히 고화되는 과정에서 전위가 도입되어 형성된 것으로 생각된다. Fig. 7 (b), (c)에서와 같이 etch pit pattern은 cubic 구조에서 (111) 면에서 전형적으로 나타나는 형태인 프리즘 형태에서 약간 일그러진 모양임을 알 수 있었고 성장방위와 비교해 볼 때 일치성을 나타냄을 확인하였다. 결정의 바깥 부분에서의 전위밀도는 약 $3.7 \times 10^3/\text{cm}^2$ 이었다.

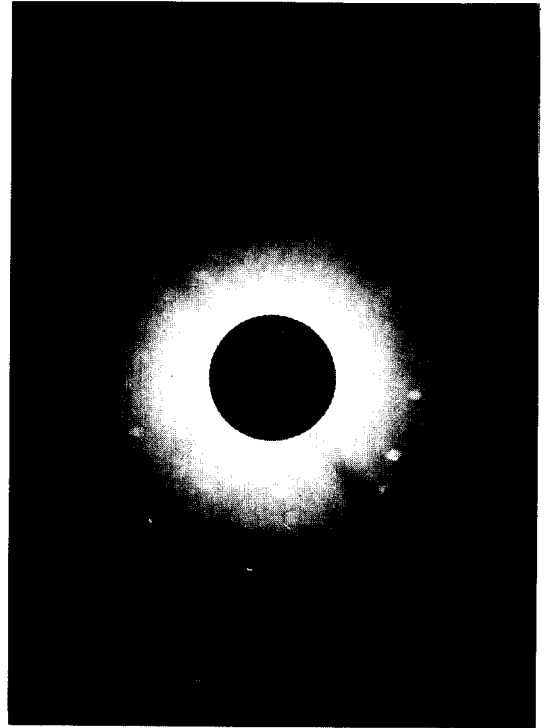


Fig. 6. Laue back reflection pattern of grown crystal : [112] direction.

3.6. 유전율 분석

육성된 단결정의 유전특성을 조사하기 위해 유전율(ϵ_r)을 측정하였다. 결정을 성장방향에 수직으로 절단한 후 양면을 연마하고, 고온용 Ag 전극을 바른 후 600°C에서 30분간 열처리 하였다. 이 때 시편의 치수는 직경 7 mm, 두께 0.9 mm였다. 주파수를 1, 10, 100 kHz로 변화시키면서 상온에서 350°C의 온도범위에서 유전율을 측정하였다. Fig. 8에 육성된 결정의 유전율 분석 결과를 나타내었다. 그러나 SrTiO₃의 전이온도는 105 ~ 99 K로서 0°C 보다 상당히 낮은 온도 영역에 존재하여 측정하지 못하였다.

상온에서의 유전상수는 약 331이었으며 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타

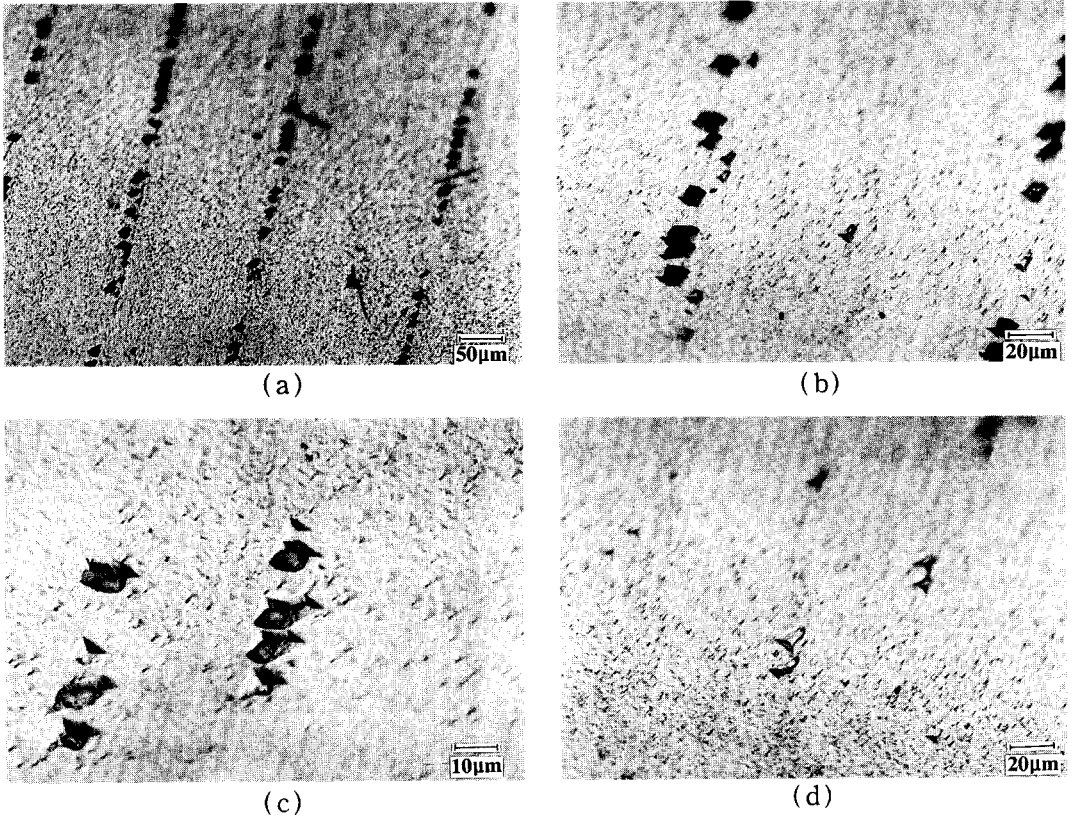


Fig. 7. Optical microscope photos of etch pit pattern ; (a), (b) : periphery , (c), (d) : core.

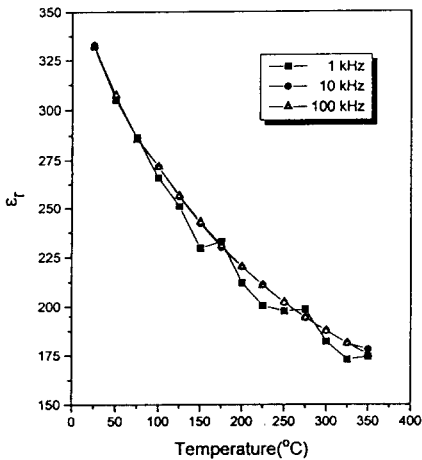


Fig. 8. Dielectric constant (ϵ_r) vs. temperature ($^{\circ}\text{C}$) curve of grown crystal.

내었다. 유전손실($\tan \delta$)은 상온에서 3×10^{-4} 이었으며 거의 전 온도영역에서 큰 변동없이 안정한 양상을 나타내었다. SrTiO_3 의 전이온도는 95 ~ 105 K의 범위에서 존재하므로 유전상수가 이 전이온도 영역에서 최대치를 나타내었다가 온도가 증가함에 따라 유전상수가 감소하는 Curie-Weiss 법칙[8,9]의 온도-유전율 특성의 경향성과 일치하는 양상을 나타냄을 알 수 있었다.

4. 결 론

위의 연구를 통하여 다음과 같은 결론을

얻을 수 있었다.

1) Floating zone 법으로 SrTiO₃ 단결정을 육성하였다. Floating zone 법에 의한 결정육성시 SrO의 휘발현상을 제어할 수 있어 화학양론적인 조성의 SrTiO₃ 단결정을 육성할 수 있었으며, 성장조건으로는 공기분위기하에서 flow rate는 1.5 l/min, 상부축 회전속도는 20 ~ 25 rpm, 하부축 회전속도는 15 ~ 20 rpm, 성장속도는 3 mm/hr 였다.

2) XRD, EDS 분석을 통해 육성한 결정이 SrTiO₃ 단일 결정상이고 화학양론적인 조성에 일치함을 알 수 있었다.

3) 육성한 단결정의 성장방위는 [111] 방위에서 약간 벗어난 [112] 방위임을 알 수 있었다.

4) Chemical etching을 통하여 성장방위와 일치하는 etch pit pattern을 확인하였으며 결정 바깥부분에서의 전위밀도는 $3.7 \times 10^3/\text{cm}^2$ 이었고, 유전상수값 측정결과 상온에서 331의 값을 나타내었고 온도가 증가함에 따라 Curie-Weiss law에 따른 온도-유전을 특성에 일치하는 경향을 나타냄을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 산학협동재단의 학술

연구비 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] B.G. Hyde and S. Andersson, Inorganic Crystal Structures, (John Wiley & Sons, 1989).
- [2] K. Nassau and A.E. Miller, Journal of Crystal Growth 91 (1988) 373.
- [3] J.G. Bednorz and H.J. Scheel, Journal of Crystal growth 41 (1977) 5.
- [4] N.H. Chan, R.K. Sharma and D.M. Smyth, Journal of Electro-Chemistry Society: Solid-state Science and Technology (1981) 1762.
- [5] W.G. Pfann, Zone Melting, (John Wiley & Sons, 1965).
- [6] K. Sangwal, Etching of Crystal, (North-Holland, 1987).
- [7] R.C. Buchanan, Ceramic Materials for Electronics, University of Illinois at Urbana-Champaign, Marcel Dekker, Inc.
- [8] Y. Xu, Ferroelectric Materials and Their Applications, (North-Holland, 1991).