

Verneuil법에 의한 SrTiO₃ 단결정 성장

최익서 · 조 현 · 최종건 · 오근호

한양대학교 무기재료공학과

(1992년 3월 27일 접수)

SrTiO₃ Single Crystal Growth by Verneuil Method

I. S. Choi, H. Cho, J. K. Choi and K. K. Orr

Dept. of Inorganic Materials Eng., hanyang University

(Received March 27, 1992)

요 약

Verneuil 장치를 이용하여 Strontium Titanate 단결정을 성장시켰다. 원료분말은 Sr(NO₃)₂와 TiCl₄를 출발물질로 하여 공침법으로 합성하였다. SrTiO₃ 단결정은 SrO의 휘발에 따라 화학양론적 조성을 갖는 원료분말로는 성장시킬 수 없었으며 SrO를 과잉으로 3 wt% 더 첨가해준 분말을 사용하였을 때 성장시킬 수 있었다. 성장된 결정은 진한 갈색을 띄고 있었으며 어느 정도 투명하였고, annealing한 후 색이 옅어짐을 알 수 있었다. 성장조건은 산소와 수소압이 5 psi, 산소유량 7.3 l/min, 수소유량 30 l/min, 성장속도 16~23 mm/hr로 하였을 때가 최적이었으며 이 조건하에서 성장된 결정의 크기는 직경 10~15 mm, 길이 30~40 mm의 정도였다.

ABSTRACT

Strontium Titanate single crystal is grown by Verneuil method. Feed materials were prepared by coprecipitation method which started with Sr(NO₃)₂ and TiCl₄. SrTiO₃ can not be grown from feed materials having the stoichiometric components due to volatilization of SrO, when the powder added more 3 wt% SrO used, the crystal can be grown. Growth conditions that the pressure of oxygen and hydrogen gas was 5 psi, the flow rate of oxygen and hydrogen was 7.3 and 30 l/min respectively, the growth rate was 20 mm/hr were optimum. The grown single crystal has the diameter of 10~15 mm and its length is 30~40 mm. The grown crystal was deep brown color and somewhat transparent. The color of grown crystal was lightened after annealing.

1. 서 론

Verneuil법은 1902년 프랑스 화학자 Verneuil경에 의하여 ruby를 육성할 목적으로 고안된 단결정 육성법이다¹⁾. 이 방법에 의한 단결정 육성시의 장점은 다양한 산화물 단결정을 육성할 수 있고 도가니를 사용하지 않고도 용액을 유지할 수 있기 때문에 고용점의 단결정을 성장시킬 수 있으며 도가니와의 반응에 의한 오염을 방지할 수 있다는 것이다. 열원으로는 일반적으로 산소와 수소를 사용하기 때문에 경제적인 측면에서 다른 단결정 성장장치보다 탁월하여 대량생산에 적합하다는 것도 큰 장점이라 하겠다. 현재 Verneuil법으로 Al₂O₃, TiO₂, MgO, spinel, mullite, ferrite 등 수십종의 결정이 산업적으로 성장되고 있다.

SrTiO₃는 상온에서 cubic perovskite 구조를 갖는 물질로서 자연적으로 존재하지 않아 인공적으로 만들어야만 하는 물질이다. 고유전율 및 주파수, 온도 변화에 대한 안정성과 비교적 큰 기계적 강도를 가지므로 Grain Boundary Layer Capacitor(GBLC) 주재료 및 표면파 탄성 필터(SAW-filter)의 기관으로 쓰인다. SrTiO₃ 단결정은 각종 전기광학기기 및 고온 superconductor thin film의 epitaxial growth를 위한 substrate로 사용된다. Diamond와 광학적 성질이 유사하여(굴절율 2.4, dispersion 0.1) 망원경, 고매율 현미경의 렌즈 및 프리즘 제작에 폭넓게 사용되고 있으며 다양한 색상을 첨가하여 인조 보석으로도 사용되고 있다.

본 연구에서는 공침법으로 Strontium Titanate 원료 분말을 제조하고, 이 원료 분말을 이용하여 Verneuil법

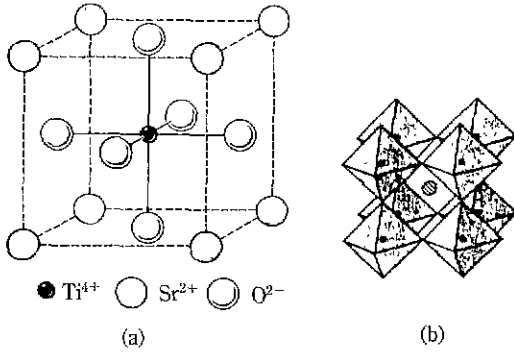


Fig. 1. Perovskite structure (idealized).
 (a) $SrTiO_3$ structure
 (b) perspective view of framework showing octahedral

으로 strontium titanate 단결정을 육성하고 최적의 성장조건을 확립하고자 하였다.

2. Verneuil법에 의한 Strontium Titanate($SrTiO_3$) 단결정 성장

2.1. $SrTiO_3$ 의 구조

$SrTiO_3$ 는 cubic perovskite(space group $Pm\bar{3}m$) 구조를 가지며 이는 양이온이 크고 산소이온과 같이 최밀 충전층을 이루는 구조이다²⁾. Sr^{2+} 와 O^{2-} 이온이 공동으로 최밀 충전층을 이루고, 작고 전하가 큰 Ti^{4+} 이온이 산소로 이루어지는 8면체 간격에 들어가 있다. 각 O^{2-} 이온을 4개의 Sr^{2+} 와 2개의 Ti^{4+} 가 둘러 싸고 있고 각 Sr^{2+} 를 12개의 O^{2-} 가 둘러 싸고 있다. Ti-O 결합강도는 2/3이며 Sr-O의 결합강도는 1/6이다. 각 산소에는 2개의 Ti^{4+} 와 4개의 Sr^{2+} 가 배위되어 있으므로 결합강도의 합계는 $4/3 + 4/6 = 2$ 가 되고 이는 산소원자가와 일치한다. Perovskite 구조는 $LaTiO_3$, $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $SrSnO_3$, $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, $KNbO_3$, $NaNbO_3$, $LaAlO_3$, $YAlO_3$, $KMgF_3$ 등에서 볼 수 있다. 유사한 구조가 $K_2SiF_6(KSi_{1/2}F_3)$ 와 같은 다른 화합물에서도 볼 수 있다. Fig. 1에 $SrTiO_3$ 의 구조를 나타내었다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 원료준비

Verneuil법은 그 특성상 submicron 이하의 입도를 갖는 원료분말을 필요로 하므로 본 실험에서는 공침법을 이용하여 $SrTiO_3$ 분말을 합성하여 사용하였다. 출발원료로는 99.9%의 $SrCO_3$ 를 질산에 녹여 만든 $Sr(NO_3)_2$ 와

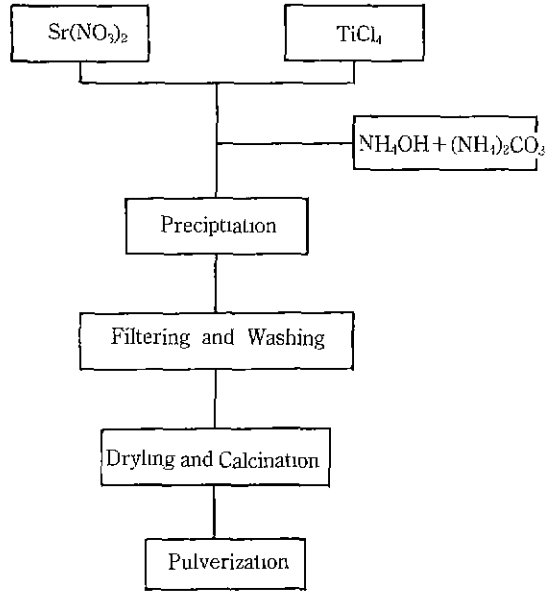


Fig. 2. Schematic diagram of reaction process for $SrTiO_3$ powder synthesis.

$TiCl_4$ 용액을 사용하였으며 침전제로는 KOH , KOH 와 H_2O_2 , 암모니아수와 $(NH_4)_2CO_3$ 를 각각 사용하여 분말을 침전시켰다. 침전한 분말을 여과하고 증류수로 Cl^- 이온이 완전히 제거될 때까지 세척하였다. 여과 세척한 분말을 건조기에서 완전히 건조한 후 분쇄하여 알루미늄 도가니에 넣고 저항 가열로내에서 $1150^\circ C$ 에서 2시간 동안 하소한 후 재차 분쇄하여 단결정 성장을 위한 원료 분말로 이용하였다. Fig. 2에 원료 합성 과정을 나타내었다.

2.2.2. 결정성장

화학양론적 조성을 갖는 $SrTiO_3$ 를 기본 조성으로 하여 SrO 를 1 wt%, 2 wt%, 3 wt%를 과량으로 더 첨가한 분말을 각각 합성하여 결정성장을 시도하였다. 결정성장은 이중관 버너를 이용하여 non seed법으로 행하였다. 산소유량 4.8 l/min, 수소 유량 20 l/min의 조건에서 원료 분말을 낙하시켜 용융되지 않고 어느 정도 소결된 상태의 sintered cone을 형성하였다. 이 sintered cone이 1 cm 가량 성장한 후 tapping을 멈추고 가스의 양을 늘려 cone의 끝부분을 용융시켰다. Cone의 끝부분은 산소유량 5.3 l/min일 때 녹았으며, 녹은 것을 확인한 후 다시 tapping을 하여 증자 결정을 형성시켰다. 이 증자 결정이 3 mm 가량 자란 후 broadening 과정에 들어가 결정의 직경을 증가시켰다. 결정의 성장 중 산소와 수소의 비는 항상 1 : 4~4.2로 일정하게 유지하였다. 결정이 성장한

후 tapping을 중단하고 냉각시의 열충격을 방지하기 위해 1.5~2.0 cm 가량 밀도로 끌어 내린 후 20분 가량 유지하고 나서 산소와 수소 가스의 공급을 차단하여 화염을 순간적으로 소화하였으며 다시 결정을 로의 고온부로 이동시켜 로냉하였다.

2.2.3. Laue 분석

성장된 결정을 성장방향에 수직으로 절단한 후 표면을 연마하여 5 mm×5 mm×2 mm의 박편을 만든 후 Laue back reflection pattern을 조사하여 성장범위를 확인하였다. 이때의 조건은 30 kv, 20 mA였으며 30분간 노출하였다.

2.2.4. X-Ray Diffraction 분석

화학양론적인 SrTiO₃ 원료분말을 이용하여 단결정 성장을 시도하였을 때는 SrO의 휘발로 인해 overflow 현상이 일어남으로써 단결정을 육성할 수가 없었다. 따라서 휘발하는 SrO의 양만큼 과량의 SrO를 더 보충해 주어야 한다. SrO를 3 wt% 과량으로 더 첨가한 원료분말을 사용하였을 때 결정성장이 용이하였다. 결정성장이 양호하였던 SrO를 3 wt%를 더 첨가한 원료분말을 이용하여 육성한 SrTiO₃ 단결정을 미분쇄하여 XRD 분석을 하여 얻은 XRD pattern을 화학양론적 SrTiO₃ XRD pattern과 비교 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성한 분말의 분석

KOH, KOH와 H₂O₂, 암모니아수와 (NH₄)₂CO₃를 각각 침전제로 사용하여 합성한 SrTiO₃ 원료 분말을 사용하여 단결정 성장을 시도하였다. KOH, KOH와 H₂O₂를 침전제로 사용한 원료 분말은 potassium ion을 여과 및 세척과정에서 완전히 제거하지 못해 결정성장시 potassium ion이 용융온도의 강하를 초래해 용액의 양이 급증하여 결정 측면으로 용액이 흘러내려 부착됨으로써 다결정질을 형성하여 단결정 육성이 불가능하였다. 따라서 KOH, KOH와 H₂O₂를 침전제로 사용한 합성 분말은 단결정 성장의 원료 분말로는 부적합하였다. 그러나 암모니아수와 (NH₄)₂CO₃를 침전제로 사용하였을 때는 이러한 현상이 일어나지 않아 단결정 성장의 원료 분말로 적합함을 알 수 있었다. 암모니아수와 (NH₄)₂CO₃를 침전제로 사용하여 공침법으로 합성한 분말을 1150°C에서 2시간 하소한 후 마노윌로 분쇄하여 입도분석, SEM, BET 등의 분석을 하였다.

입도분석상으로는 분말의 평균입경은 약 1 μm 정도였으며 BET법에 의한 비표면적경은 측정결과 0.05 μm의

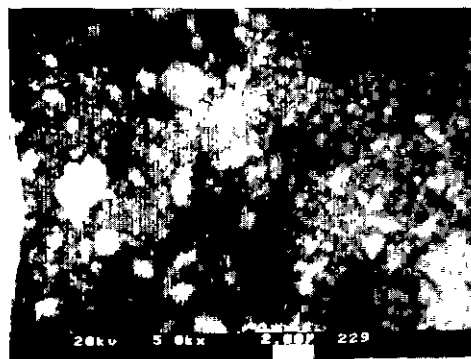
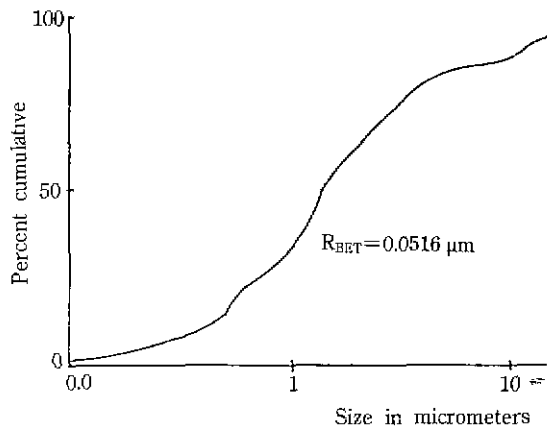


Fig. 3. Particle size distribution analysis, BET, SEM photograph of SrTiO₃ powder.

입도를 갖고 있음을 알 수 있었다. SEM 사진은 매우 미세한 입자들이 공침법 특유의 응집을 하고 있음을 보여주고 있다. Fig. 3에 입도분석, BET, SEM 분석결과를 나타내었다.

3.2. Overflow 문제

SrTiO₃ 단결정 성장 중에는 ruby나 sapphire에서 볼 수 없었던 overflow 문제가 발생하였다. 성장하는 결정의 직경 및 길이가 어느 일정한 크기에 도달하였을 때 용액 (molten cap)이 결정의 표면으로 조금씩 흘러내리는 현상이 관찰되었다. 이는 결정성장 과정 중 SrO의 휘발에 따른 것으로 용액이 화학양론적인 조성을 유지하지 못하고 용액의 조성이 TiO₂ rich phase로 변하게 된다. 이것은 Fig. 4의 SrO-TiO₂ 상평형도에서 볼 수 있듯이 결정성장시 시간이 지남에 따라 조성이 TiO₂쪽으로 이동함으로써 액상 온도의 강하를 야기하여 화염의 온도를 올리지 않아도 상대적으로 용액을 유지할 수 있는 온도보다 높아짐으로써 용액이 과량이 되어 넘쳐 흐르는

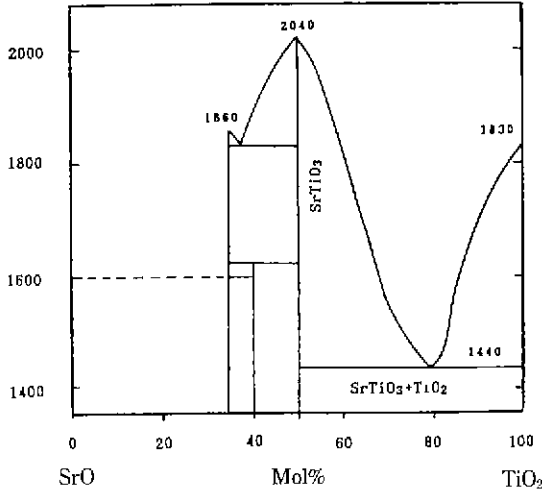


Fig. 4. Phase diagram of SrO-TiO₂.

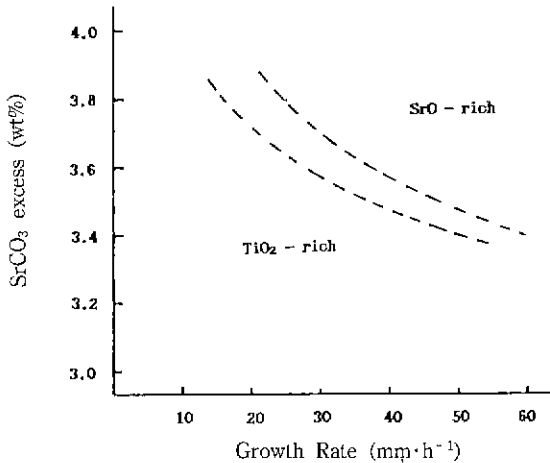


Fig. 5. X-Ray results of the overflowed molten caps in relation to SrTiO₃ excess in the feed powders versus average growth rate.

현상이 발생하게 되는 것이다. 용액이 흘러내려 결정측면에 부착되면 열충격이 일어나 상대적인 급냉 효과를 일으켜 다결정질의 상이 형성되어 양질의 단결정을 성장시키기가 거의 불가능하게 된다. 따라서 양질의 단결정을 육성하기 위해서는 overflow 현상을 제어하는 것이 매우 중요하다. 이러한 overflow 현상의 제어는 휘발하는 SrO의 양만큼 원료분말에 과량 첨가하여 휘발량을 보충해 주어야만 화학양론적 조성을 갖는 SrTiO₃ 단결정을 성장시킬 수 있는 것이다. 그러나 용액에 너무 많은 SrO가 존재하게 되어도 SrO 과잉 용액이 형성되어 이

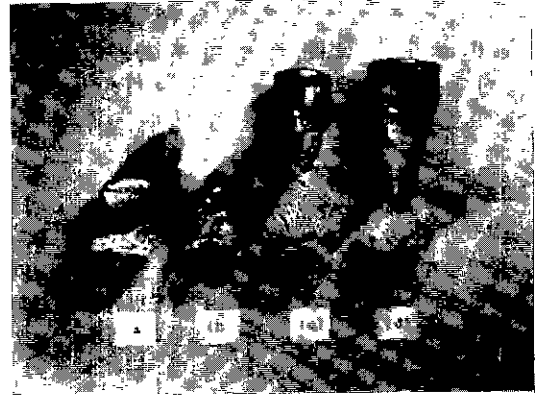


Fig. 6. Overflowed SrTiO₃ crystals. (a), (b) stoichiometric composition (c) added SrO 1 wt% (d) added SrO 2 wt%

또한 용액이 흘러내리는 현상을 야기한다. 따라서 overflow없이 깨끗하고 큰 단결정을 얻기 위해서는 SrO 과잉 영역과 TiO₂ 과잉 영역 사이의 조성을 가져야만 한다. Fig. 5는 성장속도와 과잉으로 첨가된 SrCO₃와의 관계를 나타낸 것이다³⁾. 두 과잉 영역 사이가 화학양론적 SrTiO₃ 단결정을 성장시킬 수 있는 원료의 조성 영역이다. Fig. 6은 overflow 때문에 잘 성장되지 못한 결정들의 사진이다. (a)와 (b)는 stoichiometric한 조성을 갖는 분말을 사용하였을 경우로 broadening 과정 중 계속적으로 용액이 흘러내려 목부분이 좁어져 단결정이 생성되지 않은 것이다. (c)는 SrO를 1 wt% 과량 첨가한 원료분말로 결정성장을 시도한 것으로 역시 용액이 흘러내려 결정 표면에 달라 붙어 성상이 용이하지 못하였다. (d)는 SrO를 2 wt% 더 첨가한 것으로 이 또한 그 정도는 덜 하나 용액이 미량씩 흘러 내린 것을 관찰할 수 있었다. SrO의 과량 첨가량을 조금씩 증가시키기에 따라 overflow가 줄어드는 경향을 보였으며, SrO를 3 wt% 과량 첨가하였을 때 SrO의 휘발에 의해 야기되는 overflow를 제어할 수 있었다. 그러므로 SrO의 과량 첨가량 3 wt%가 임계적인 양임을 본 연구 결과 알 수 있었다.

3.3. 성장된 SrTiO₃ 단결정

화학양론적 조성을 갖는 SrTiO₃ 원료분말에 SrO를 과량으로 3 wt% 더 첨가한 분말로 단결정을 성장시켰다. SrTiO₃ 단결정은 ruby나 sapphire와는 달리 온도변화에 민감하여 broadening 각도가 작았으며, 열량이 조금만 과량공급되어도 용액이 바로 넘쳐 흘렀다. 전체적인 성장조건은 산소와 수소의 비율 1 : 4.0~4.2로 하고 성장

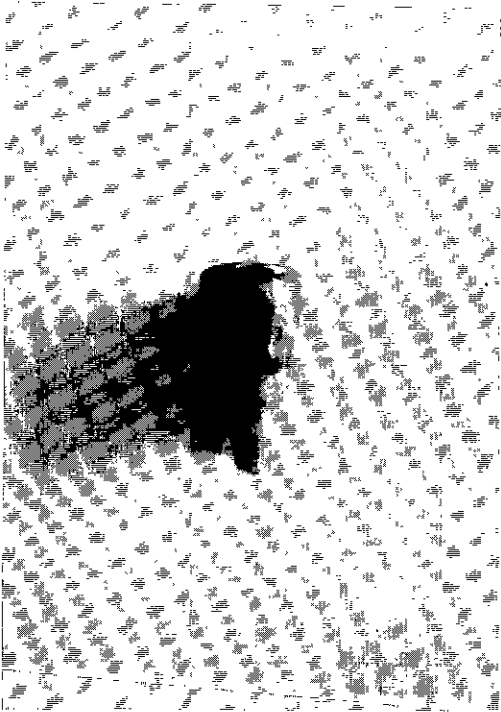


Fig. 7. Grown SrTiO₃ single crystal using feed materials added SrO 3 wt%.

속도가 약 16 mm~23 mm일 때가 적당하였다. 산소 7.3 l/min, 수소 30 l/min에서 직경 10~15 mm, 길이 30~40 mm 정도의 결정을 얻을 수 있었다. 성장 과정 중에는 결정핵 형성이 용이치 못하여 여러 phase를 가지고 결

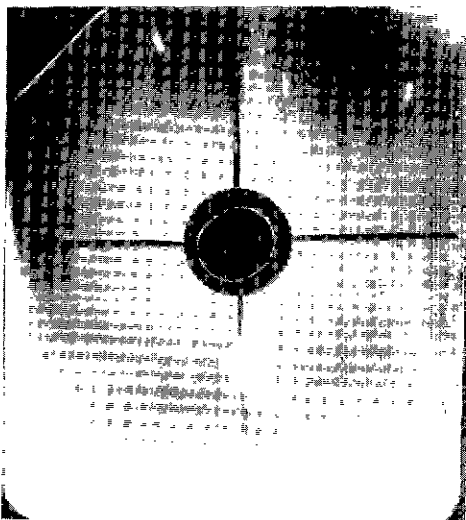


Fig. 8. Laue back reflection pattern: [320] direction.

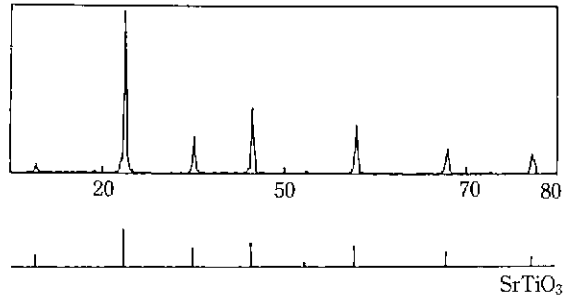


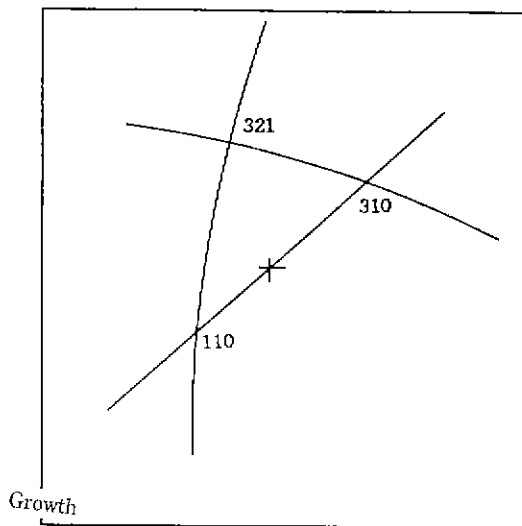
Fig. 9. X-Ray diffraction pattern.

정이 성장하는 경우가 많았으나 결정핵을 가능한한 작게 만들므로써 해결할 수 있었다. 성장된 결정은 진한 갈색을 띠고 있었으며 어느 정도 투명하였는데 이는 이중관 비너로는 산소분위기를 맞출 수 없어 환원분위기하에서 실험을 행하였기 때문에 결정이 성장하면서 산소가 결핍되어 산소부족으로 투광성을 잃었기 때문이다. 결정을 산소분위기에서 annealing한 후 결정의 색깔이 얼어짐을 볼 수 있었다. Fig. 7은 SrO를 3 wt% 더 첨가한 원료분말을 이용하여 성장시킨 SrTiO₃ 단결정 사진이다.

3.4. Laue 분석

Fig. 8은 성장시킨 SrTiO₃ 단결정의 성장방향의 Laue back reflection pattern이다. 분석결과 [110] 방향에서 약간 어긋난 [320] 방향으로 성장되었음을 알 수 있었다.

3.5. X-Ray Diffraction 및 I.C.P 분석



SrO를 3 wt% 더 첨가하여 합성한 원료분말을 이용하여 성장시킨 결정을 미분쇄하여 찍은 XRD pattern과 화학양론적 SrTiO₃의 XRD pattern을 Fig. 9에 나타내었다.

XRD pattern은 SrO의 과량 첨가에 따른 SrO-rich상이 나타나지 않았으며 또한 ICP(Infrared Coupled Plasma)에 의한 SrO와 TiO₂의 정량분석 결과를 mol비로 환산한 값이 1.0012 대 1로써 화학양론적 조성에서 거의 벗어 나지 않았음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

Verneuil법으로 SrTiO₃ 단결정을 성장시킨 결과 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1) 화학양론적 조성을 가진 원료분말로는 SrO의 휘발에 따른 overflow 문제로 단결정을 성장시킬 수 없었으며 3 wt%의 SrO를 과량으로 더 첨가하였을 때 SrO의 휘발량을 보충할 수 있어 양질의 단결정을 성장시킬 수 있었다.

2) 성장조건은 산소와 수소압이 모두 5 psi였으며 그때의 유량은 산소 5.3~7.3 l/min, 수소 20~30 l/min이고 성장속도는 16~23 mm/hr이 적당하였다.

3) 성장된 결정은 산소 결핍에 의해 진한 갈색을 띠고 있었으며, 산소분위기에서 annealing한 후 색깔이 옅어 짐을 확인하였다.

4) 성장된 결정은 XRD 및 ICP 분석결과 화학양론적 조성을 갖고 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1989년도 문교부 신소재분야 연구지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. K. Nassan, Gems made by Man, Cliton book company, Pennsilvannia (1980).
2. Helen D. Megaw, Crystal Structure, W.B. Saunders Company, Philadelphia (1973).
3. J.G. Bednorz and H.J. Scheel, "Flame-Fusion Growth of SrTiO₃," *J. Crystal Growth*, **41**, 5-12 (1977).
4. A.V. Shubnikov, Growth of Crystals, Vol. 2, Consultants Bureau, Inc. New York, 1959.
5. G.H. Aylward, SI Chemical Data, P.A, MaCarthur Press Pty Ltd., Sydney (1974).
6. Joseph A. Adamski, "New Oxy-Hydrogen Burner for Flame Fusion," *J. Appl. Phys.*, **36**, 1784 (1964).
7. C.H.L. Goodman, Crystal Growth, Plenum Press, New York (1978).
8. J.J. Gilman, The Art and Science of Growing Crystals, John Wiley & Sons, Inc., New York, 398-407.
9. J.C. Brice, The Growth of Crystals from Liquids, North-Holland Publishing Company, London (1973).
10. W. Drost and R.W. Kebler, U.S. Patent 2,852,890, September 23, 1958.
11. K. Nassau and A.E. Miller, "Strontium Titanate: an Index to the Literature on Properties and the Growth of Single Crystal," *J. Crystal Growth*, **91**, 373-381 (1988).
12. J.G. Bednorz and H.J. Scheel, "Flame-Fusion Growth of SrTiO₃," *J. Crystal Growth*, **41**, 5-12 (1977).
13. D.T. Williams and W.A. Smith, "Plasma Heat Transfer in Verneuil Crystal Growth," *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 32-37, January 1968.
14. A.P. Chirkin, A.L. Pustyl'nik and O.G. Kapachinsleaya, "The Thermal Field in a Furnace for Growing Crystal by Verneuil Method," *Kristallografiya* **27**, 988-993, Sept-Octo 1982.
15. Gyeong Man Choi and Harry L. Tuller, "Defect Structure and Electrical Properties of Single Crystal Ba_{0.01}Sr_{0.97}TiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(4), 201-205 (1988).