

## Fe를 첨가한 SrTiO<sub>3</sub> 단결정 성장과 전기전도도 조사

전병식, 조 현, 오근호

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

### Fe doped SrTiO<sub>3</sub> single crystal growth and its electrical conductivity

Byong Sik Jeon, Hyun Cho and Keun Ho Orr

*Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*

요 약 99.9 %의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.2 wt% 첨가한 SrTiO<sub>3</sub> 단결정을 air분위기와 질소분위기하에서 floating zone법으로 성장시켰다. 성장속도는 5 mm/hr였으며 회전속도는 30 rpm이었다. 육성한 결정을 성장방향에 수직하게 절단하여 준비한 시편을 질소분위기하에서 900, 1000, 1100°C에서 2시간 동안 annealing한 후 비저항을 측정하였다. 측정된 비저항치를 전기전도도로 전환하고 이를 이용해 계산한 activation energy로서 전기전도도 향상기구를 설명하고자 하였다.

Abstract 0.2 wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped SrTiO<sub>3</sub> single crystals were grown by floating zone method in air and N<sub>2</sub> atmosphere, respectively. The growth rate was fixed at 5 mm/hr and rotation speed was maintained at 30 rpm. As-grown crystals were cut perpendicular to its growth direction and then, annealed at 900, 1000 and 1100°C for 2 hours in N<sub>2</sub> atmosphere. Resistivities of each samples were measured and then converted into conductivities. By using these conductivity values, the activation energies were calculated and by means of the calculated activation energies, mechanism which contribute to increasing the electrical conductivity were investigated.

#### 1. 서 론

SrTiO<sub>3</sub>는 상온에서 10<sup>7</sup> Ω 이상의 비저항치를 가져서 절연체적인 특성을 나타내는 재

료이다[1]. 1973년 R.L. Wild등은 순수한 SrTiO<sub>3</sub>에 Fe, Ni 등의 전이금속을 소량 첨가하여 육성한 SrTiO<sub>3</sub> 결정을 수소분위기하에서 annealing 하였을 때 반도체적인 전기전

도성을 나타내었다고 보고하였으며 이러한 특성은 전이금속의 첨가량에 비례하는 경향성을 나타내지는 않았다고 보고한 바 있다. 또 이러한 전기적 특성은 annealing 온도와 냉각속도의 함수임을 제시하였다[2]. 또 1971년 Joseph Blane 등은 전이금속을 첨가한 SrTiO<sub>3</sub> 결정에서 나타나는 electrocoloration에 관해 보고하기로 하였다[3]. 따라서 전이금속의 첨가는 SrTiO<sub>3</sub>의 전기적 특성변화에 큰 영향을 미친다고 할 수 있겠다.

본 연구에서는 floating zone법으로 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.2 wt% 첨가한 SrTiO<sub>3</sub> 결정을 air분위기와 질소분위기하에서 각각 육성하고, 육성한 결정을 질소분위기하에서 온도를 900, 1000, 1100℃로 변화시키면서 annealing한 후 저항을 측정함으로써 전기전도도를 계산하였고 이를 통해 첨가물의 첨가가 SrTiO<sub>3</sub>의 전기전도도에 미치는 영향과 annealing 온도에 대한 경향성, 성장분위기에 따른 전기전도도의 차이 등을 조사하고자 하였다.

## 2. 실험 과정

### 2.1. 원료분말합성

본 연구에서는 고상합성법으로 화학량론적인 조성의 SrTiO<sub>3</sub> 분말을 먼저 합성한 다음 99.9%의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.2 wt% 첨가하는 과정을 통해 원료분말을 준비하였다. 99.9% 순도의 SrCO<sub>3</sub>와 rutile 결정상의 TiO<sub>2</sub>를 1:1 몰비로 전자저울에서 칭량한 다음 플라스틱 용기에 담고 에틸알콜을 용매로 하여 습식으로 24시간 동안 ball milling을 하여 균일한 혼합이 되도록 하였다. 혼합물을 dry oven에서 건조시킨 다음 마노유발에서 미분쇄한다. 미분쇄물을 알루미늄 도가니에 담아 전기 저

항로내에서 1100℃, 12시간 동안 열처리하여 고상반응을 시켜 SrTiO<sub>3</sub> 결정상을 갖는 분말을 합성하였다. 합성한 원료분말은 XRD 분석을 통해 SrTiO<sub>3</sub> 단일 결정상임을 확인하였다.

합성한 SrTiO<sub>3</sub> 원료분말 일정량을 취한 후 99.9%의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 0.2 wt%가 되도록 칭량한 후 마노유발에서 에틸알콜을 용매로 하여 혼합하였다. 알콜이 건조될 때까지의 혼합을 3차례 반복한 후 건조시키고 이를 미분쇄하여 원료봉 제조의 원료분말로 사용하였다.

### 2.2. 원료봉 제조

합성한 원료분말을 직경 11~12 mm의 고무튜브에 밀충진시킨 다음 고무튜브의 한쪽 끝을 mechanical pump에 연결하여 tube내의 공기를 빼내고 그 끝을 밀봉한다. 밀봉물을 CIP에 넣고 1800 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 1분간 가압성형한다. 가압한 성형물을 고무튜브에서 꺼내고, 한쪽 끝부분에 드릴날로 구멍을 뚫은 다음 백금선을 이용하여 수직관상조에 매달아 1600℃에서 2시간 동안 소결하였다. 소결봉은 진한 갈색을 띄고 있었으며 소결상태는 양호하였다. 이를 결정성장의 원료봉으로 사용하였다.

### 2.3. 결정성장

단결정 성장시 seed crystal을 사용하면 성장도 상대적으로 용이하고 성장방위도 제어할 수 있는 장점이 있지만 본 연구에서는 seed용의 SrTiO<sub>3</sub> 단결정을 구할 수 없어 소결한 다결정질의 원료봉의 한쪽 끝부분을 원추형으로 깎아 결정성장의 seed로 사용하였다.

원료봉의 끝부분이 hot focus에 위치하도록 하고 power를 올려서 용융을 먼저 시킨다. 원료봉의 끝부분에 형성된 melt를 seed의 끝부분에 접합한 후 necking을 하여 다결정질 형성과 결합전파를 억제하도록 하였다. Power를 올려가면서 용융대의 부피를 증가시켜 성장결정의 직경을 늘리고 일정 직경에 도달한 다음에는 그 조건을 계속 유지하여 안정한 용융대 유지가 가능하도록 하였다. 각각 air분위기와 질소분위기하에서 성장을 시도하였으며 air분위기시에 air의 유량은 1.5 l/min, 질소분위기하에서 질소가스의 유량은 0.5 l/min으로 고정하였다. Air분위기일 때 molten zone의 길이는 약 5 mm였으며 질소분위기하에서는 molten zone의 길이가 6 mm 정도로 질소분위기를 사용하였을 때가 air분위기일 때 보다는 좀 더 안정한 molten zone 양상을 나타냄을 알 수 있었다.

결정과 melt간의 계면은 불룩한 양상을 나타내었으며 성장속도는 5 mm/hr로 고정하였고 결정의 회전속도 30 rpm, 원료봉의 회전속도는 30 rpm이었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 육성한 단결정

99.9 %의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.2 wt% 첨가한 SrTiO<sub>3</sub> 단결정을 각각 air분위기와 질소분위기하에서 floating zone법으로 육성하였다. Fig. 1은 육성한 단결정의 사진이다. 그림에서도 알 수 있듯이 air분위기에서 육성한 단결정은 붉은 갈색을 띠고 있으며 어느 정도 투명하였으며, 질소분위기하에서 육성한 결정은 진한 남색을 띠고 있었다. 질소분위기에서 육성한 결정은 성장분위기가 환원분위기이기 때문에 도입된 산소결핍과 첨가한 Fe에 의한 복합적인 기여에 의해 형성된 color center 때문에 이러한 색깔을 띠는 것으로 생각된다[4]. 그림에서 (a)의 경우에는 성장초기에서부터 단결정상이 형성되었고, (b)는 성장초기에는 다결정질상으로 성장되다가 안정한 용융대를 계속 유지하여 주는 과정에서 단결정상이 나타나기 시작하여 계속적으로 육성한 경우이다. 따라서 질소분위기하에서 보다는 air분위기일 때가 더 성장이 용이하

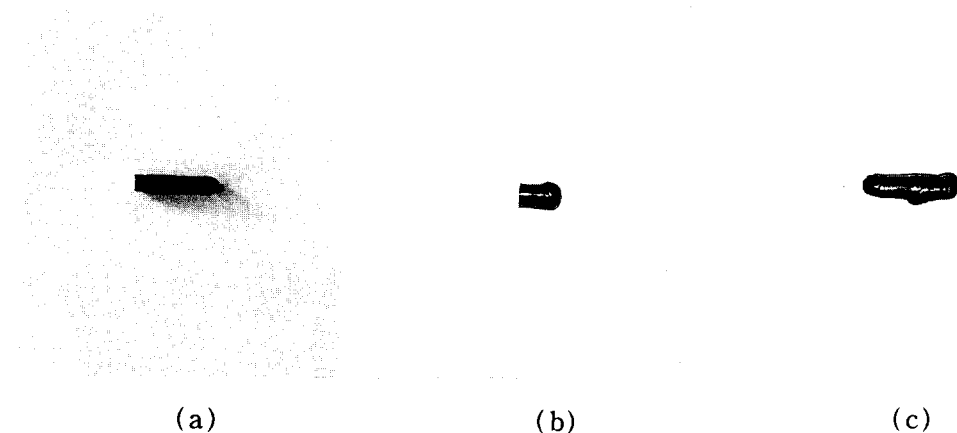


Fig. 1. As-grown crystals. (a) grown in air atmosphere  $\phi$  6 mm, L 15 mm and (b) grown in N<sub>2</sub> atmosphere  $\phi$  7 mm, L 12 mm, 18 mm.

였다고 할 수 있겠다. 결정의 크기는 그림 아래에 표시하였다.

### 3.2. XRD 분석

Air와 질소분위기하에서 육성한 결정의 결정상을 조사하기 위하여 XRD 분석을 하였다. 육성한 결정을 미분쇄한 후 XRD 분석결과로 얻은 peak pattern을 JCPDS card를 이용하여 조사해 본 결과  $\text{SrTiO}_3$ 의 단일 결정상을 가짐을 알 수 있었다. 분석조건은 40 kV, 40 mA였으며 scan speed는  $5^\circ/\text{min}$ 이었다. Fig. 2에 육성한 결정의 XRD peak pat-

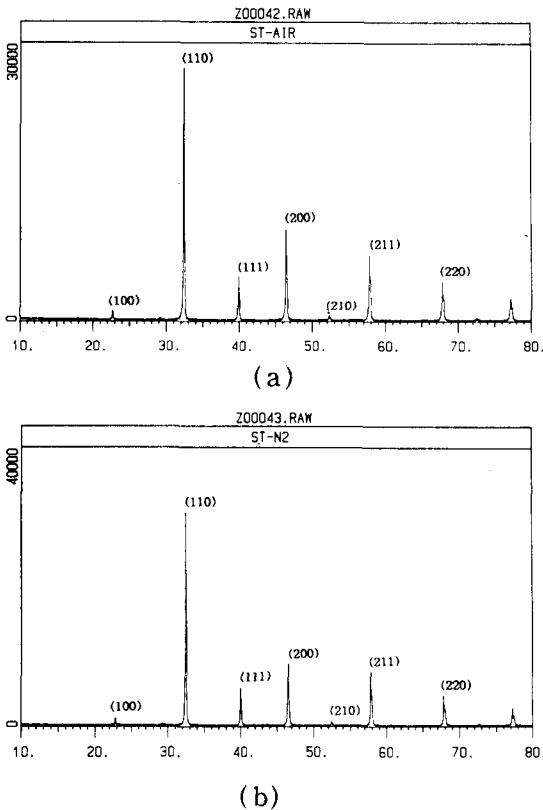


Fig. 2. XRD patterns of grown crystals. (a) grown in air atmosphere and (b) grown in  $\text{N}_2$  atmosphere.

tern을 나타내었다.

### 3.3. 성장방위 분석

육성한 결정의 성장방위를 분석하기 위하여 Laue 분석을 하였다. 결정을 성장방향에 수직으로 절단한 후 Laue back-reflection pattern을 조사하였다. 분석결과 결정은 Greninger chart상에서  $[100]$  방향에서  $\gamma = 4^\circ$ ,  $\delta = 4^\circ$  벗어난 방향으로 성장하였음을 알 수 있었다. 분석조건은 40 kV, 40 mA이었으며 film과 sample간의 거리는 30 mm로 고정하였다. Fig. 3은 육성한 결정의 Laue back-reflection pattern이다.

### 3.4. 전기 전도도 조사

Air분위기와 질소분위기하에서 성장시킨 결정을 disk형으로 성장방향에 수직하게 절단한 후 질소가스를 흘려 주면서 각각 900,

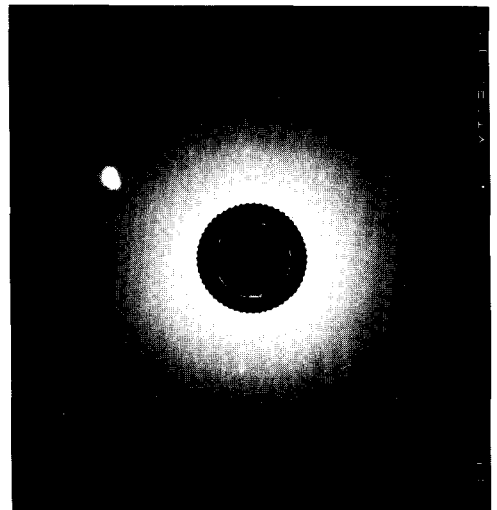


Fig. 3. Laue back-reflection pattern of grown crystal :  $[100]$  direction ( $\gamma = 4^\circ$ ,  $\delta = 4^\circ$ ).

1000, 1100°C에서 2시간 동안 annealing하였다. 이때 질소가스의 유량은 5 l/min이었으며 이를 통하여 계산하여 본 산소분압은 약  $10^{-5}$  atm이었다. 승온속도는 분당 10°C로 하였으며 2시간 유지한 후 서냉하였다. Annealing한 sample을 양면 연마하여 두께를 약 0.7 mm 정도로 만들고 고온용 Ag paste를 양면에 바른후 600°C에서 30분간 열처리하여 전극을 부착하였다. 전극을 부착한 sample을 air분위기하에서 상온에서 300°C의 범위에서 DC 저항을 측정하였고 이 값에 면적을 두께로 나눈 값을 곱하여 비저항값으로 전환하고, 이값의 역수를 취해 전기전도도를 계산하였다. Fig. 4는 air분위기에서 육성한 결정의 annealing 온도에 따른 전기전도도를 나타내고 있으며, Fig. 5는 질소분위기하에서 육성한 결정의 전기전도도이다. 두 경우 모두 다 annealing 온도가 증가함에 따라 전기 전도도가 감소하는 경향을 보였으며 측정온도가 증가함에 따라 비저항이 감소하는 NTC(Negative Temperature Coefficient) 특성을 나타내었고, 질소분위기하에서 육성한 시편보다는 air분위기하에서 육성한 결정의 전기전도도가 낮음을 알 수 있다. 이는 질소분위기하에서 육성한 결정시편이 air분위기하에서 육성한 시편보다 격자내에 더 많은 산소 vacancy를 함유하고 있기 때문에 이러한 산소 vacancy가 전기전도도 향상에 더 많이 기여하는 것 때문이라고 생각된다. Fig. 4, 5에서 x축( $1/T$ )와 y축( $\ln(\sigma)$ )의 기울기를 계산한 후 Boltzman 상수를 곱하여 activation energy  $E_a$ 를 구하였다[5].

먼저 air에서 육성한 결정시편의 경우를 살펴보면 900°C에서 annealing한 결정시편의 전 온도영역에서의 activation energy는 0.26 eV이었으며 이는 Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 activation energy인 0.08 eV[6]와 산소 vacancy의 acti-

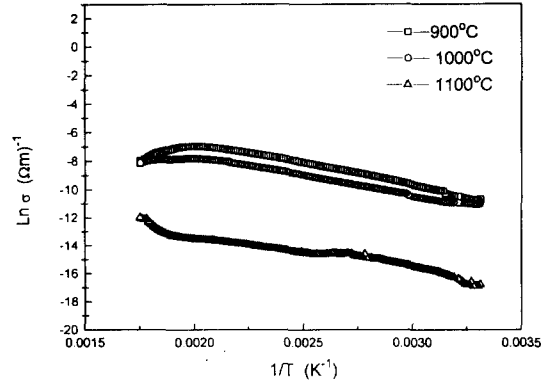


Fig. 4. Electrical conductivities of crystals grown in air atmosphere depend on annealing temperatures.

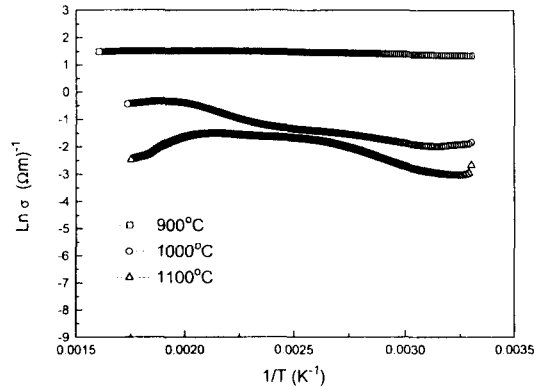


Fig. 5. Electrical conductivities of crystals grown in N<sub>2</sub> atmosphere depend on annealing temperatures.

vation energy인 0.3 eV[6]의 범위 사이에 존재하였다. 따라서 이 경우의 전기전도의 주된 기구는 Fe<sup>(8/3)+</sup> 이온에서 나온 전자와 산소 vacancy의 기여에 의한 것으로 생각된다. 1000°C에서 annealing한 결정시편의 activation energy는 0.23 eV로서 900°C에서 annealing한 결정시편과 동일한 전기전도 기구라고 생각되는 유사한 경향을 나타내었다. 1100°C에서 annealing한 시편은 상온에서

약 265°C까지의 온도구간에서의 activation energy는 0.18 eV이었고 265°C 이상의 구간에서의 activation energy는 0.92 eV이었다. 265°C 이하의 구간에서는 900, 1000°C에서 annealing한 sample과 동일한 성향을 보이다가 265°C 이상의 구간에서는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 activation energy인 2.1 eV[6]와 산소 vacancy의 activation energy인 0.3 eV의 기여에 의한 경향을 나타내었다. 따라서 이 온도 영역에서의 전기전도의 주된 기구는  $\text{Fe}^{3+}$  이온과 산소 vacancy에 의한 것으로 생각된다.

두번째로 질소분위기하에서 육성한 결정시편의 경우를 살펴보면 900°C에서 annealing한 시편의 경우에 activation energy는 약  $7.65 \times 10^{-3}$  eV이었다. 1000°C에서 annealing한 시편은 상온에서 170°C의 구간에서는 activation energy가 0.082 eV로  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 activation energy와 거의 동일하였고, 170~227°C의 구간에서는  $E_a$ 가 0.198 eV로  $\text{Fe}^{(8/3)+}$ 와 산소 vacancy에 의한 기여로 전기전도성이 향상된 것으로 여겨진다.

1100°C에서 annealing한 경우에는 상온에서 60°C의 온도구간에서는  $E_a$ 가 0.144 eV이었고, 60~90°C의 온도구간에서의  $E_a$ 는 0.23 eV, 90~200°C의 온도구간에서는  $E_a$ 는 0.05 eV를 나타내었다. 이 시편의 경우에 60°C이하의 구간에서는  $\text{Fe}^{(8/3)+}$ 와 산소 vacancy가, 60~90°C의 구간에서는  $\text{Fe}^{2+}$ 와 산소 vacancy, 90~200°C의 구간에서는  $\text{Fe}^{(8/3)+}$ 와 산소 vacancy가 주된 전기전도 기구인 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

1)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 0.2 wt%첨가한  $\text{SrTiO}_3$  단결정을 육성하였다. Air분위기에서 성장시킨 결정은 붉은 갈색을 띠고 있었으며 어느 정도 투명하였고, 질소분위기에서 성장시킨 결정은 진한 남색을 띠고 있었다.

2) XRD 분석을 통하여 육성한 결정이  $\text{SrTiO}_3$  단일 결정상임을 확인하였고 성장방위는 [100] 방향이었다.

3) Fe를 첨가함에 따라 첨가물을 첨가하지 않은  $\text{SrTiO}_3$ 보다 훨씬 낮은 비저항치를 나타내 Fe의 첨가가  $\text{SrTiO}_3$ 의 전기전도성을 증진시킴을 확인할 수 있었고, air에서 성장시킨 결정시편보다 질소분위기에서 성장시킨 결정시편이 더 높은 전기전도도를 나타내었다.

4) 각 결정시편에 대한 activation energy를 계산하고 이를 통해 전기전도 기구를 조사하였다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] K. Nassau and A.E. Miller, J. of Crystal Growth 91 (1988) 373.
- [ 2 ] R.L. Wild, E.M. Rocker and J.C. Smith, Physical Review B, Vol. 8 (1973).
- [ 3 ] J. Blanc and D.L. Steabler, Physical Review B, Vol. 4, No. 10 (1971).
- [ 4 ] K. Nassau, The Physics and Chemistry of Color (John Wiley & Sons, 1983) p. 184.
- [ 5 ] W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlman, Introduction to Ceramics (1991) p. 875.
- [ 6 ] G.V. Samsonov, The Oxide Handbook, IFI/Plenum (1982) p. 214.