

Floating zone법에 의한 Nb를 첨가한 strontium titanate 단결정 성장

전병식, 조 현, 오근호

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

Nb doped strontium titanate single crystal growth by floating zone method

Byong Sik Jeon, Hyun Cho and Keun Ho Orr

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

요 약 Floating zone법으로 SrTiO_3 에 Nb_2O_5 를 0.2 wt% 첨가한 단결정을 육성하였다. 결정성장시 성장분위기로는 air와 질소분위기에서 각각 결정을 육성하였으며, 원료봉의 소결온도에 따른 성장계면양상을 조사하였다. 성장조건으로는 성장속도는 5 mm/hr, 상부축과 하부축의 회전속도는 30 rpm이었고, air분위기시 air의 유량은 1.5 ℓ /min, 질소분위기시 질소가스의 유량은 0.5 ℓ /min이었다. 육성한 결정을 XRD, Laue, chemical etching 등의 분석을 하였으며, 질소분위기에서 annealing한 후 비저항을 측정하였으며 이를 통해 activation energy를 조사하였다.

Abstract Nb doped strontium titanate single crystals were grown by the floating zone method. The doping amount of Nb_2O_5 was 0.2 wt%. Those crystals were grown in air and N_2 atmosphere and the growth rate was 5 mm/hr and rotation speed of upper and lower shaft was 30 rpm. The shapes of melt-feed rod interface depending on sintering temperatures were observed. In air atmosphere, the flow rate of air was 1.5 ℓ /min and in N_2 atmosphere, that of N_2 gas was 0.5 ℓ /min. As grown crystals were analysed by XRD, Laue back-reflection and chemical etching. After annealing in N_2 atmosphere, resistivities of crystals were measured and the activation energies of each samples were calculated.

1. 서 론

Floating zone법은 1952년 Pfann에 의하여 제시된 zone melting의 원리를 적용한 것으로 결정성장과 정제(purification)의 동시 효과를 얻을 수 있다[1]. Zone melting 기술은 과거에는 여러가지 재료들의 정제에만 응용되어 왔으나 현재에는 고순도의 단결정을 성장시키는데 주요하게 사용되고 있다. Floating zone법은 도가니를 사용하지 않고 원료 봉과 종자봉의 표면장력으로 용융대가 유지되므로 도가니로부터의 오염을 방지할 수 있으며 zone melting에 의한 refining 효과를 얻을 수 있으므로 조성적으로 매우 균일하다[2-3]. 또 결정성장부를 석영관으로 밀폐하여 결정성장시 필요에 따라 분위기를 조절할 수 있는 장점도 지니고 있다.

Strontium titanate(SrTiO_3)는 용융온도가 약 2040°C 이며 congruent melting 양상을 나타내는 재료이다. 또한 압전성과 유전성 등의 전기적 특성을 가지며 광학적으로는 2.4의 높은 굴절율(dispersion 0.1)을 나타내며 상온에서의 유전율은 310 정도인 것으로 알려져 있다. 이 재료의 주된 응용분야는 세라믹 capacitor, 인조보석, 고온초전도체의 epitaxial growth를 위한 기판재료 등으로 응용되어지고 있다. SrTiO_3 단결정은 삼중버너관을 장착한 Verneuil법으로 주로 육성되어 왔으며[4] Czochralski[5], flux법에 의한 육성도 수차례 보고된 바 있다. 특히 A.M. Balbashov 등은 RF유도가열방식을 채택한 floating zone법에 의한 SrTiO_3 단결정 성장을 보고하기도 하였다[6].

본 연구에서는 화학량론적인 조성의 SrTiO_3 에 Nb_2O_5 를 0.2 wt% 첨가하여 Nb를 첨가한 SrTiO_3 단결정을 floating zone법으로 air와 질소분위기하에서 육성하고자 하였다.

육성한 결정을 XRD, Laue 분석, chemical etching 등의 분석을 하였으며, 성장 후 질소 분위기하에서 annealing 온도를 900, 1000, 1100°C 변화시키면서 annealing한 시편들의 annealing 온도에 따른 비저항을 측정하였고, 이를 이용해 각 결정시편의 전기전도도와 activation energy를 조사하였다.

2. 실험 과정

2.1. 원료분말제조

99.9 %의 SrCO_3 와 99.9 %의 rutile상의 TiO_2 분말을 출발원료로 하여 1 : 1 조성으로 칭량한 후 에틸알콜을 용매로 하여 24시간 동안 습식으로 ball milling하여 균일한 혼합이 되도록 하였다. 혼합물을 건조 오븐에서 건조시킨 후 미분쇄한 다음 알루미늄 도가니에 담아 저항 가열로에서 1100°C , 12시간 동안 열처리하여 고상반응을 시켰다. 고상반응시킨 SrTiO_3 원료분말에 99.99 %의 Nb_2O_5 를 0.2 wt% 첨가하여 마노유발에서 에틸알콜을 용매로 하여 봉으로 저으면서 알콜이 건조될 때까지 혼합하는 것을 3회 반복하여 균일한 혼합을 시켰다. Fig. 1에 원료분말 제조과정을 도시하였다.

2.2. 원료봉 제조

준비한 원료분말을 직경 11 ~ 12 mm의 한쪽 끝이 막힌 고무튜브에 밀충진한다. 충진 후 한쪽 끝부분을 mechanical pump에 연결하여 튜브내의 공기를 빼낸 다음 밀봉한다. 밀봉한 충진물을 CIP에서 1800 kg/cm^2 의 압력으로 1분 동안 유지하여 가압성형한다. 원기둥 형상의 성형물의 한쪽 끝에 드릴날로

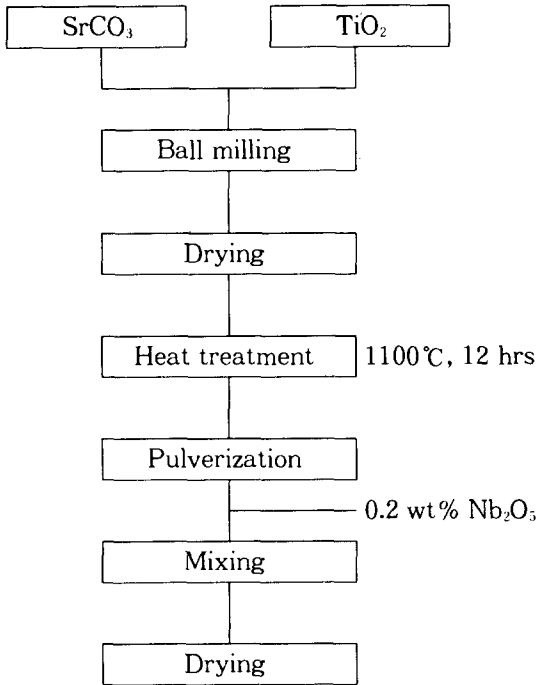


Fig. 1. Powder preparation process.

구멍을 뚫은 후 백금 wire에 매달아 수직 관상로에서 소결시킨다. 소결온도를 1400, 1500, 1600°C로 변화시키면서 소결하였고 유지시간은 2시간으로 고정하였다. 이 과정을 거쳐서 얻은 소결봉을 결정성장의 원료봉으로 사용하였으며 소결온도에 따른 성장양상도 관찰하였다.

2.3. 결정성장

1400, 1500, 1600°C에서 각각 2시간 동안 소결한 원료봉을 이용하여 air분위기와 질소분위기하에서 결정성장을 시도하였다. 소결한 원료봉의 한쪽 끝을 뾰족하게 가공하여 결정성장의 seed로 사용하였다. 원료봉의 끝부분이 double ellipsoidal mirror내의 hot zone에 위치하도록 하여 용융시킨 후 seed에

melt를 접합시킨다. 접합초기에는 용융대의 폭을 가능한한 좁게하는 necking을 하여 결합의 전파제어와 단결정상으로의 성장을 유도하였으며 power를 올려가면서 용융대를 늘여 직경 증대를 시도하였으며 직경이 어느 정도에 도달한 후에는 그 조건을 그대로 유지하면서 직경을 control하였다. 결정성장시 성장속도는 시간당 5 mm로 고정하였으며 상부 및 하부축의 회전속도는 30 rpm이었다. Air분위기시 air의 유량은 1.5 l/min, 질소분위기시 질소가스의 유량은 0.5 l/min이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 육성한 단결정

Nb₂O₅를 0.2 wt% 첨가한 SrTiO₃ 단결정을 각각 air와 N₂ 분위기하에서 floating zone법으로 육성하였다. Air와 질소분위기하에서 육성한 결정들이 모두 짙은 남색을 띄고 있었다. 이는 산소결핍과 Nb의 첨가에 따른 color center의 형성에 의한 것으로 보인다 [7]. 육성한 결정을 미분쇄 한 후 XRD 분석을 하여 결정상을 확인하였으며, 성장방향에 수직하게 절단한 후 Laue back-reflection 분석을 하여 성장방위를 조사하였고, 전위밀도를 조사하기 위해 chemical etching을 하였다. Fig. 2는 육성한 결정의 사진이다.

3.2. 소결온도에 따른 계면양상

Floating zone법에 의한 결정성장에서는 소결된 상태의 원료봉을 사용하기 때문에 원료봉의 소결상태가 매우 중요한 인자라 할 수 있다. 따라서 원료봉의 소결온도에 따른

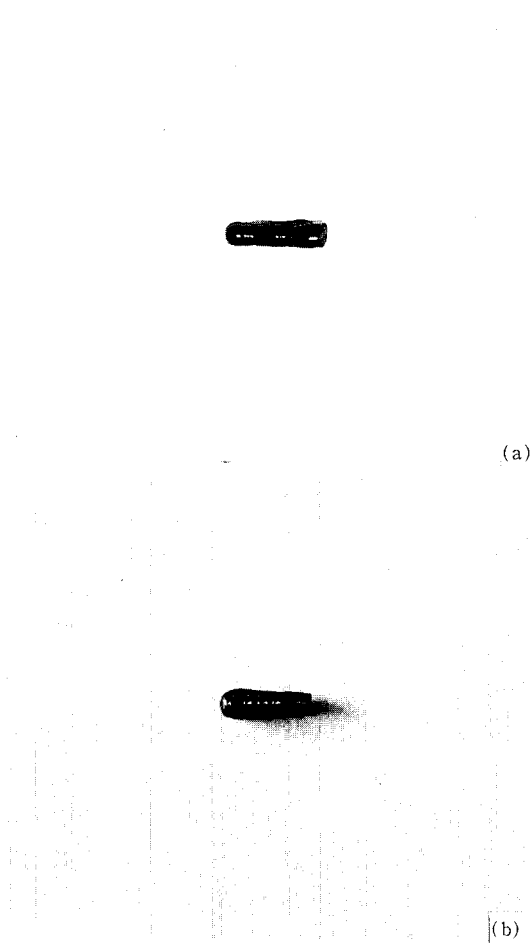


Fig. 2. As-grown crystals. (a) air atmosphere ϕ 7 mm, L 15 mm and (b) N_2 atmosphere ϕ 6 mm, L 17 mm.

melt와 원료봉 간의 계면양상을 조사하기 위하여 가압성형한 성형물을 각각 1400, 1500, 1600°C에서 2시간 동안 저항가열로내에서 소결하여 결정 성장을 시도하였다. 먼저 1400°C에서 소결한 원료봉을 사용하여 결정성장을 시도하였을 때에는 원료봉이 균일하게 용융되지 못하고 melt와 원료봉 간의 계면이 평활하지 않고 불규칙하게 돌출된 양상을 나타내어 안정된 용융대 형성이 어려워 양호한

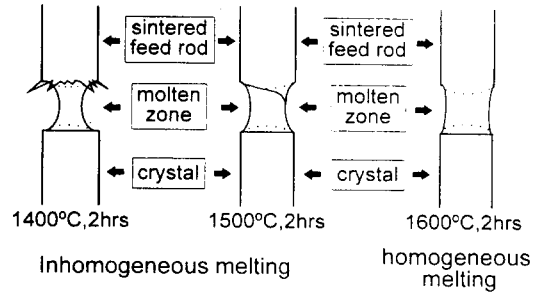


Fig. 3. Melt-feed rod interface shapes depend on sintering temperatures.

결정성장이 불가능하였다. 1500°C에서 소결한 원료봉을 사용하였을 경우에는 1400°C에서 소결한 원료봉의 경우보다는 돌출된 부위가 덜하였지만 여전히 계면양상이 불규칙하기는 마찬가지여서 결정성장이 어려웠다. 이에 반해 1600°C에서 소결한 원료봉을 사용하였을 경우에는 계면양상이 평활하여 균일한 원료봉의 용융을 이룰수 있어 결정성장이 양호하였다. Fig. 3에 원료봉의 소결온도에 따른 계면양상을 도시하였다.

3.3. XRD 분석

Air와 질소분위기하에서 육성한 결정을 마노유발에서 미분쇄한 후 결정상을 확인하기 위해 XRD 분석을 하였다. Fig. 4에 육성한 결정의 XRD peak pattern을 나타내었다. JCPDS card를 이용해 peak pattern을 조사해 본 결과 air와 질소분위기하에서 육성한 결정 모두 $SrTiO_3$ 단일 결정상을 가짐을 확인하였다. 성장조건은 40 kV, 40 mA에서 scan speed는 5°/min이었다.

3.4. 성장방위 분석

육성한 결정의 성장방위를 분석하기 위해

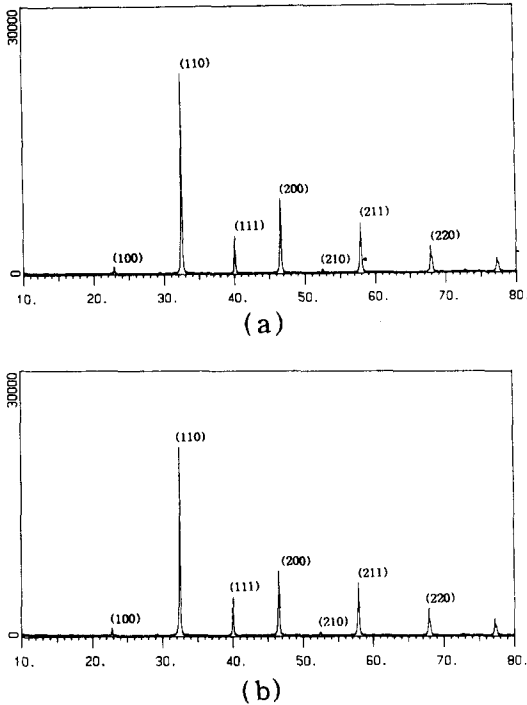


Fig. 4. XRD patterns of grown crystals. (a) grown in air and (b) grown in N₂ atmosphere.

여 결정을 성장방향에 수직하게 절단한 후 Laue back reflection 분석을 하였다. Fig. 5는 Laue 분석결과이다. Spot pattern을 조사한 결과 [111] 방향으로 성장되었음을 알 수 있었다.

3.5. Chemical etching

육성한 결정내에 존재하는 전위밀도를 조사하기 위하여 결정을 성장 방향에 수직하게 절단한 후 350°C KOH 용액에서 10분간 chemical etching하였다. Fig. 6는 etch pit pattern의 사진이다. (a)는 결정의 바깥부분이고 (b)는 결정의 내부이다. 사진에서도 알 수 있듯이 (a)가 (b)보다 훨씬 더 조밀하게

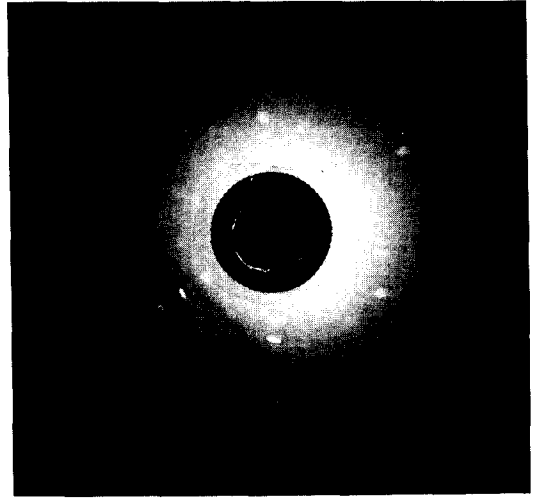


Fig. 5. Laue back-reflection pattern of grown crystals : [111] direction.

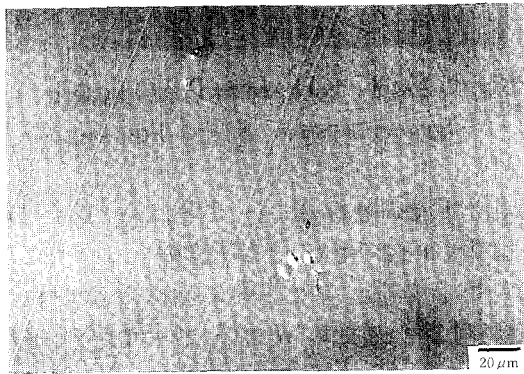
전위가 분포함을 알 수 있다. 이는 냉각시에 결정의 바깥부분이 중심부분보다 상대적으로 빨리 급냉되는 과정에서 도입된 열응력에 의해 형성된 것으로 보인다. 바깥부분의 전위 밀도는 $1.07 \times 10^7/\text{cm}^2$ 이었으며 중심부분의 전위밀도는 $8 \times 10^5/\text{cm}^2$ 이었다.

3.6. Activation energy 조사

Air와 질소분위기하에서 육성한 결정을 성장방향에 수직으로 절단한 후 SiC paper에서 연마하여 두께 0.7 mm의 시편을 제작하였다. 시편을 수평관상로에서 질소가스를 흘려주면서 각각 900, 1000, 1100°C에서 2시간 동안 annealing한 후 서냉하였다. 이때 질소가스의 유량은 5 l/min이었으며 산소분압을 계산해본 결과 약 10^{-5} atm이었다. Annealing한 sample의 양면에 고온용 Ag paste를 바른 후 780°C에서 10분간 소부하여 전극을 입혔다. 전극을 부착한 시편을 air, 100 ~ 600°C의 온도범위에서 DC 저항을



(a)



(b)

Fig. 6. Etch pit patterns. (a) periphery region and (b) core region.

측정하였고, 이 측정치에 면적과 두께를 고려하여 비저항 값을 계산하였으며, 이 비저항 값을 역수로 취하여 전기전도도 값을 구하였다. 첨가물을 doping하지 않은 순수 SrTiO₃ 결정시편의 저항을 함께 측정하여 비교하기 위하여 전극처리한 후 저항을 측정하였으나 상온 및 저온에서 측정기기의 측정한계를 넘어선 100 MΩ 이상의 저항값을 나타내어 측정이 불가능하였다. Fig. 7은 air에서 육성한 결정시편의 전기전도도이고 Fig. 8은 질소분위기하에서 육성한 결정시편의 전기전도도이다. Air분위기에서나 질소분위기하에

서 육성한 결정 시편의 측정결과 양쪽 모두 온도가 증가함에 따라 비저항이 감소하는 NTC(Negative Temperature Coefficient) 특성을 나타내었으며, annealing 온도가 증가할수록 conductivity가 감소하는 경향성을 나타내었다. Fig. 7, 8에 도시한 전기전도도 ($\ln \sigma$)와 $1/T(K^{-1})$ 의 그래프에서 온도구간에 따른 기울기값을 구하여 activation energy를 계산하였으며 이는 아래의 식에 근거하였다[8].

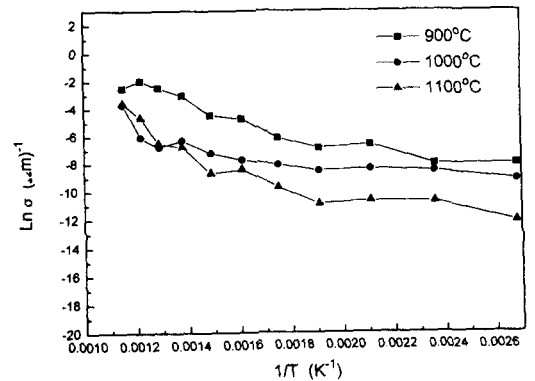


Fig. 7. Electrical conductivities depend on annealing temperatures (grown in air).

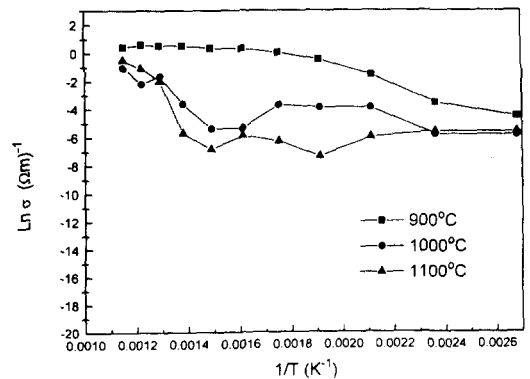


Fig. 8. Electrical conductivities depend on annealing temperatures (grown in N₂ atmosphere).

Table 1

Activation energies depend on growth atmosphere and annealing temperatures

Annealing temp.	E_a (growth atmosphere)	
	E_a (air atmosphere)	E_a (N_2 atmosphere)
900°C	0.46 eV	0.29 eV
1000°C	0.23 eV	0.21 eV
1100°C	0.13 eV (100 ~ 250°C) 0.78 eV (250 ~ 600°C)	0.77 eV (250 ~ 600°C)

$$\sigma/\sigma_0 = \exp(-E_a/RT)$$

$$\text{즉, } \ln(\sigma/\sigma_0) = -E_a/RT \quad (1)$$

여기서 R는 Boltzman 상수, T는 절대온도, E_a 는 activation energy이다.

질소분위기에서 육성한 결정시편의 경우 900°C에서 annealing한 경우에는 activation energy E_a 는 0.29 eV이었으며 1000°C에서 annealing한 시편은 E_a 가 0.21 eV이었다. 1100°C에서 annealing한 시편은 250 ~ 600°C의 온도구간에서의 E_a 는 0.77 eV의 값을 나타내었다.

Air분위기하에서 육성한 결정시편의 경우 900°C에서 annealing한 시편의 activation energy는 0.46 eV, 1000°C에서 annealing한 시편의 activation energy E_a 는 0.23 eV이었다. 1100°C에서 annealing한 결정시편은 100 ~ 250°C의 온도구간에서는 E_a 값이 0.13 eV, 250 ~ 600°C의 온도구간에서는 0.78 eV를 나타내었다. Table 1에 성장분위기와 annealing 온도에 따른 결정시편의 activation energy E_a 를 요약하였다.

1) Nb_2O_5 를 0.2 wt% 첨가한 $SrTiO_3$ 결정을 floating zone법으로 air와 질소분위기하에서 육성하였으며 육성한 결정은 양쪽 분위기 모두 진한 남색을 띄고 있었다. 성장조건으로는 성장속도 5 mm/hr, 회전속도는 30 rpm, air와 질소가스의 유량은 각각 1.5 l/min, 0.5 l/min이었으며 용융대의 길이는 약 6 mm이었다.

2) 가압성형한 원료봉을 1600°C에서 소결하였을때 melt와 원료봉간의 계면양상이 양호하여 안정한 용융대를 유지할 수 있어 결정성장이 용이하였다.

3) 육성한 결정은 $SrTiO_3$ 단일결정상을 가짐을 알 수 있었고 성장방위는 [111] 방향이었다. 결정의 바깥부분에서의 전위밀도는 $1.07 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$, 결정중심부의 전위밀도는 $8 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 이었다.

4) Nb를 첨가함에 따라 $SrTiO_3$ 결정의 비저항이 현격히 감소하여 전기전도도가 증진됨을 확인하였으며 air와 질소분위기하에서 육성한 결정시편들이 모두 온도가 증가함에 따라 저항값이 감소하는 NTC 특성을 나타내었고, 각 결정시편에 대한 activation energy를 계산하였다.

4. 결 론

참 고 문 헌

- [1] W.G. Pfann, Zone Melting (John Wiley & Sons, Inc., 1965) p. 107.
- [2] W. Keller and A. Mühlbauer, Floating Zone Silicon (Marcel Dekker, Inc., 1978) p.1.
- [3] D.T.J. Hurle, Handbook of Crystal Growth, 2a (North-Holland, 1994) p. 215.
- [4] V.I. Aleksandov, M.A. Vishnyakova, S. K.B. Gov, Y.K. Voron'ko, V.F. Kalabukhova, E.E. Lomonova and V.V. Osiko, Growing of SrTiO₃ Single Crystals by Czochralski's Method from a Cold Container 19 (Inorg. Mater., 1983) p. 238.
- [5] V. Eelruss, J. Kalnajs, A. Linz and R. C. Folweiler, Top Seeded Growth of Oxide Crystals from Mon-Stoichiometric Melts (Res. Bull, 1971) 699.
- [6] A.M. Balbasshov and S.K. Egorov, Apparatus for Growth of Single Crystals of Oxide Compounds by Floating Zone Melting with Radiation Heating 52 (J. Crystal Growth, 1981) 498.
- [7] K. Nassau, The Physics and Chemistry of Color (John Wiley & Sons, 1983) p. 184.
- [8] W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann (Introduction to Ceramics, 1991) p. 875.