

## SrTiO<sub>3</sub> 원료봉의 미세구조가 용융대 안정에 미치는 영향

조 현, 심광보, 오근호

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

## The effects of the microstructure of the feed rod of SrTiO<sub>3</sub> on the melting stability

Hyun Cho, Kwang Bo Shim and Keun Ho Auh

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

요 약 Floating zone법에 의한 SrTiO<sub>3</sub> 단결정 성장에 있어서 원료봉의 미세구조가 원료봉과 용액간의 고액계면의 형상 및 용융대의 안정성에 미치는 영향을 광학현미경 및 전자현미경을 이용하여 조사하였다. 1400, 1500, 1600 °C로 소결온도를 변화시키면서 소결한 SrTiO<sub>3</sub> 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.2 wt% 첨가한 SrTiO<sub>3</sub> 원료봉을 실험시편으로 사용하였다. 저온(1400 °C)에서 소결한 경우는 치밀화가 덜 진행되어 존재하는 기공들이 균일한 용융대 형성을 저해하였고, 고온(1600 °C)의 경우는 미세구조는 치밀하나 이상입자성장 현상으로 안정된 용융대 형성에 어려움을 주었음을 실험적으로 확인하였다. 따라서 이상입자성장을 하지않은 즉, 균일한 결정립 크기 분포를 갖는 원료봉을 사용하여 결정성장을 하였을때 원료봉의 균일한 용융양상을 유도할 수 있었고 안정한 용융대 유지가 가능하여 결정성장에 가장 적합함을 알게 되었다.

**Abstract** Microscopic analysis has been performed in order to investigate the effects of the microstructure of the starting feed rods on the morphology of the S-L interface and the stability of the molten zone during single crystal growth of SrTiO<sub>3</sub> using a floating zone method. Undoped and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped SrTiO<sub>3</sub> specimens, sintered at the different temperatures have been used. In the case of the feed rods sintered at the lower temperature (1400 °C), the poor densification made the stability of the molten zone difficult to maintain. The feed rods sintered at the higher temperature (1600 °C) exhibited the higher density but their molten zone was difficult to maintain due to the presence of the abnormally grown grains. It is concluded that the uniform grain size distribution of the feed rod is the critical factor to maintain the stable molten

zone and therefore to give optimum growth condition during FZ single crystal growth.

## 1. 서 론

Floating zone(FZ)법은 1952년 Pfann에 의해 제안된 zone melting 원리를 응용한 공법으로, 각종 산화물 및 금속의 단결정 성장에 폭넓게 응용되고 있다[1,2]. 이 결정성장법은 원료봉(feed rod)과 종자결정(seed crystal)의 사이에 형성되는 용융대가 표면장력에 의해 유지되므로, 도가니를 사용하는 Czochralski법이나 Bridgman법 등에서 문제되는 오염문제를 방지할 수 있을뿐 아니라 결정 성장과 동시에 zone melting에 의한 정제효과(refining effect)를 얻을 수 있어 조성적으로 매우 균일하고, 조화용융(congruent melting) 및 비조화 용융(incongruent melting) 양상을 보이는 재료뿐만 아니라 고용체 화합물등의 결정 성장에 적합한 장점을 갖고 있다[3,4].

일반적으로, 단결정의 질(quality)은 온도 구배, 성장속도, 회전속도, 분위기 등 여러 인자들에 의해 지배되므로 이들의 최적 성장 조건을 확립하는 것이 매우 중요하다. FZ법은 그 특성상 용액을 공급해 주는 매체가 소결된 원료봉이기 때문에 결정성장시 두개의 고액계면, 즉, 원료봉과 용액, 용액과 결정간의 계면이 존재하게 되며 이러한 두 고액계면이 균일한 형상을 가져야만이 안정한 용융대(molten zone)를 유지할 수가 있는 것이다. 따라서, 다른 결정성장법들과는 달리 위에서 언급한 결정 성장에 관련된 여러 인자들 외에도 원료봉의 소결상태가 중요한 인자로 작용하게 된다.

본 연구에서는 FZ법으로 SrTiO<sub>3</sub> 단결정 육성에 필요한 원료봉의 최적 소결조건을 조

사하기 위하여, 다른 소결온도에서 소결한 원료봉의 미세구조를 정량적으로 분석하여, 이들 원료봉이 결정성장 과정에서 용융시 용융대의 안정성 및 고액간의 계면형상에 미치는 영향을 조사하였다. 또한, 미량(0.2 wt%)의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 SrTiO<sub>3</sub>의 원료봉의 경우도 분석하여 비교 검토하였다.

## 2. 실험 과정

SrTiO<sub>3</sub> 원료분말은 우선, 4N 순도의 SrCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub> 분말(rutile상)을 몰비가 1:1이 되도록 칭량한 후 에틸알콜을 용매로 하여 습식으로 플라스틱 용기에서 24시간 동안 ball milling하여 균일한 혼합이 되도록 하였다. 혼합물을 전기오븐에서 충분히 건조시킨 후 알루미늄 도가니에 담아 1100°C에서 12시간 동안 고상반응을 시켜 SrTiO<sub>3</sub> 결정상을 갖는 원료분말을 합성하였다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우에는 3N 순도의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.2 wt%가 되도록 일정량을 취한 후, 합성한 SrTiO<sub>3</sub> 분말과 함께 마네투발에서 에틸알콜을 용매로 하여 습식으로 혼합하였다. 이때, 알콜이 건조될때까지의 혼합을 세차례 반복한 후 전기오븐에서 건조시켰다. 편의상 이 논문에서는 첨가물을 첨가하지 않은 SrTiO<sub>3</sub>를 ST, 그리고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.2 wt% 첨가한 SrTiO<sub>3</sub>를 STFe로 표기하기로 하였다. 위의 과정을 통하여 준비한 ST 및 STFe 분말을 미분쇄하여 원료봉 제조의 원료분말로 사용하였다.

준비된 원료분말을 직경 11~12 mm의 고무튜브에 밀충진한 다음, 한쪽 끝을 진공 pump에 연결하여 튜브내의 공기를 빼내고

그 끝을 밀봉하였다. 밀봉물을 cold isostatic press(CIP)에서 1800 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 1 분간 가압성형을 하였다. 가압한 성형물을 고무튜브에서 꺼내고, 한쪽 끝부분에 드릴날로 구멍을 뚫고 백금선을 이용하여 수직 관상로에 매달아 로내의 균일한 온도범위에서 상하로 왕복운동을 시키면서 소결하여 원료봉을 제조하였다. 소결온도는 1400, 1500, 1600℃로 변화시켰고 그 온도에서의 유지시간은 2시간으로 고정하였다.

각각의 온도에서 소결한 원료봉의 현미경 분석을 위한 시편은 한쪽 단면을 절단한 후 SiC 연마제 #400, #1000, #4000의 순서로 lapping하고 1 μm diamond suspension 연마액으로 연마하였다. 연마한 시편은 HCl 혹은 1HF : 2HNO<sub>3</sub> : 2H<sub>2</sub>O를 etching 용액으로 사용하여 chemical etching을 하였으며, 또한 연마한 시편을 소결온도보다 200℃ 낮은 온도에서 thermal etching하여 표면의 미세구조를 관찰하였다[5-7]. 미세구조 관찰로 평균 결정립 크기 및 분포는 linear intercept법에 의해서 결정하였다[8].

제조한 소결봉을 원료봉으로 사용하여 적외선 집적가열방식을 채택한 Asgal사의 FZ-SS10W(최대 가열온도 2100℃) 장치로 결정성장 실험을 행하였다. 결정성장 실험시 소결봉 한쪽 끝을 뾰족하게 가공하여 이를 결정성장의 seed로 사용하였으며, 성장속도는 대체적으로 5 mm/hr, 회전속도는 30 rpm으로 유지하였고, air 분위기를 사용하였다. 결정성장시 용융대 형상은 성장장치의 관찰구를 이용하여 육안으로 관찰하여 drawing함으로써 확인하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 원료분말의 상분석

고상반응을 통하여 합성한 원료분말의 결정상을 확인하기 위하여 X선 회절 분석을 하였다. Fig. 1에 SrTiO<sub>3</sub> 분말의 X선 회절 peaks를 나타내었다. X-ray 조사조건은 40 kV, 40 mA, 2θ범위는 20~80°, scan speed는 1°/min이었다. 얻어진 X선 회절 peaks를 SrTiO<sub>3</sub>의 X-ray diffraction file(JCPDS No. : 35-734)과 비교하여 본 결과 SrTiO<sub>3</sub>의 결정상만 가짐을 알 수 있었다.

#### 3.2. 소결온도에 따른 원료봉의 미세구조변화

소결온도를 1400, 1500, 1600℃로 변화시키면서 각각 소결한 ST와 STFe 원료봉의 단면을 연마하고 chemical etching 또는 thermal etching을 한 후 광학 현미경으로 관찰하였다. 먼저 35 % 농도의 HCl에서 chemical etching을 시도하였을 때는 상당히 오랜 시간을 두어도 etching이 잘되지 않거나, 또는 시료표면이 손상되어 떨어져 나가는 현상이 일어나 미세구조의 관찰이 불가능하였다. 1HF : 2HNO<sub>3</sub> : 2H<sub>2</sub>O 용액을 사용하였을 때도 1분이상 etching을 할 경우에는 HCl의 경우와 마찬가지로 시편표면손상(sur-

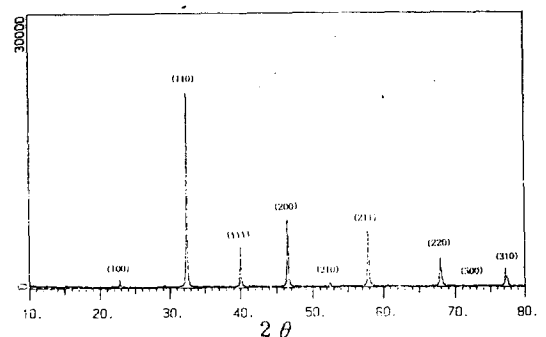


Fig. 1. X-ray diffraction peaks of the synthesized SrTiO<sub>3</sub> powder.

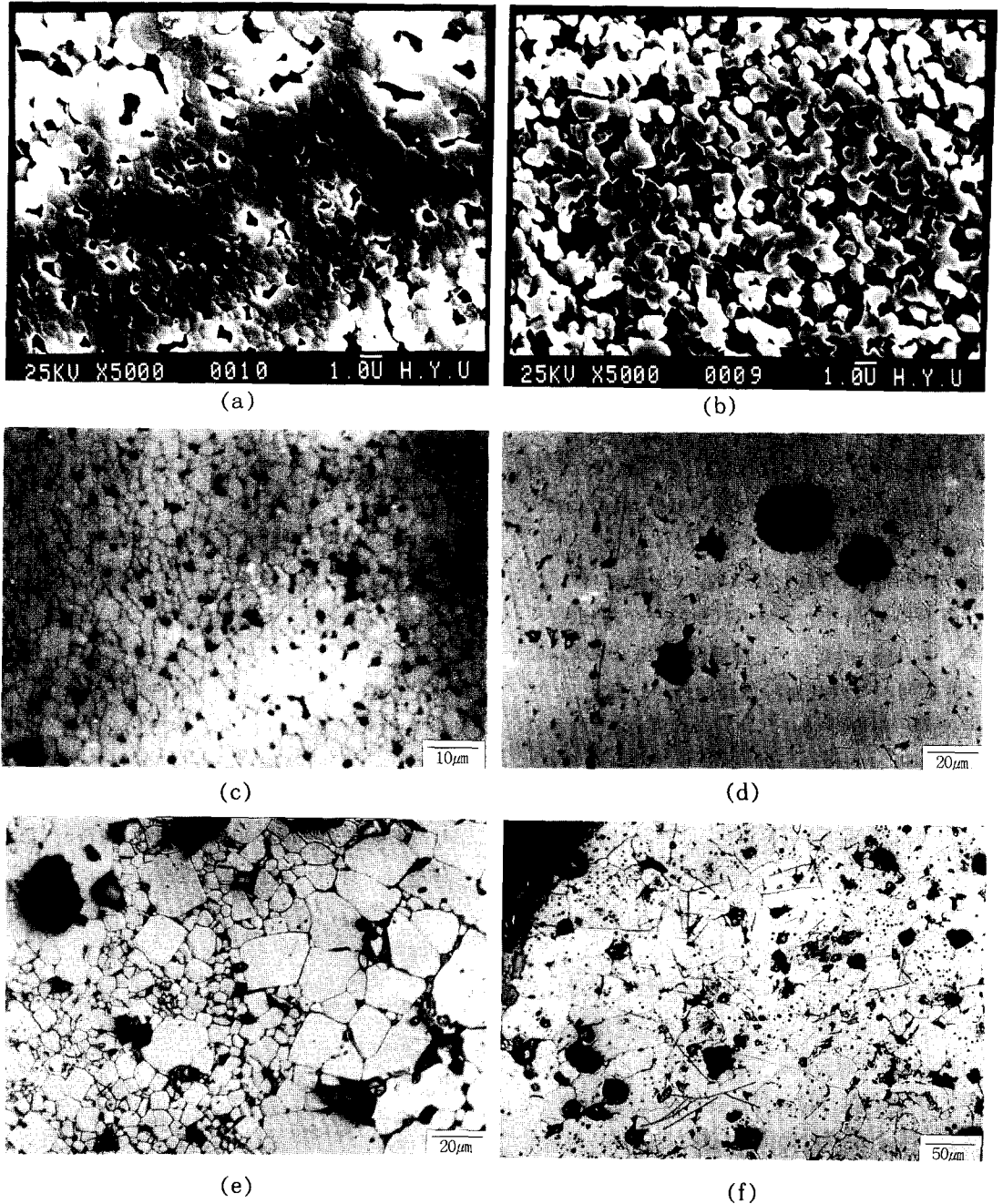


Fig. 2. Optical and SEM micrographs showing the microstructure of the starting feed rods sintered at the different sintering temperatures. (a) ST sintered at 1400°C, (b) STFe sintered at 1400°C, (c) ST sintered at 1500°C, (d) STFe sintered at 1500°C, (e) ST sintered at 1600°C (f) STFe sintered at 1600°C.

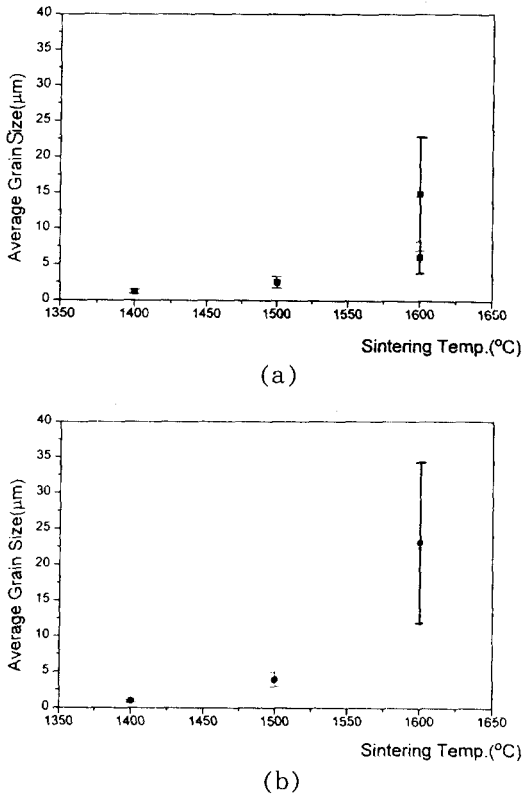


Fig. 3. Average grain size of the starting feed rods with the variation of the sintering temperature (a) SrTiO<sub>3</sub>(ST), (b) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped SrTiO<sub>3</sub>(STFe).

face damage)이 일어나서 미세구조를 관찰할 수 있는 시편의 표면상태를 얻을 수가 없었다. 그러나, thermal etching을 하였을 때는 시편의 표면손상이 없이 미세구조 관찰이 가능하였으며, etching 조건으로는 소결온도보다 200°C 낮은 온도에서 5분정도가 적당하였음을 알 수 있었다.

Fig. 2와 Fig. 3은 각 소결시편의 미세구조와 average grain size를 나타낸 것이다. 우선 1400°C에서 소결한 ST와 STFe 원료봉의 미세구조는 치밀화가 충분히 진행되지 않아 기공이 많이 있음이 확인되어서 소결이 아직

충분히 진행되지 않았음을 알았다. 그러나 결정립의 크기는 대체로 작았고(≈1 μm) 균일한 크기분포를 나타내었으며, 이러한 결정립의 크기는 원료분말의 입자크기와 비교하였을 때, 입자성장은 일어나지 않았음을 보여준다. 한편, 1500°C에서 소결한 ST와 STFe 원료봉은 1400°C에서 소결한 원료봉에 비해서 치밀화가 더 진행되고 결정립의 크기가 커져 있는 것을 알 수 있고(≈5 μm) 또한, 이들 결정립 크기는 어느정도 균일한 분포(uniform grain size distribution)를 보여 주었다. 이 온도에서 소결한 ST 및 STFe 원료봉의 미세구조는 뚜렷한 차이는 없었으며 평균 결정립 크기도 거의 비슷하였다. 이에 반해, 1600°C에서 소결한 ST소결시편의 경우 이상입자성장(abnormal grain growth)이 현저하게 진행되어[9], 이상입자성장이 현저하게 일어난 부분의 grain들이 이상입자성장이 일어나지 않은 부분의 grain들에 비해서 수배 내지는 수십배가 더 큰 양상을 보였다(Fig. 3. (a) 참조). 그러나, 이 온도에서 소결한 STFe 소결봉은 전체적으로 결정립 크기가 증가하였으나 이상입자성장이 일어난 부분이 없이 상대적으로 균일한 결정립 크기 분포를 나타내었다.

### 3.3. 결정성장시 계면양상 변화

1400, 1500, 1600°C에서 각각 2시간 동안 소결한 소결봉을 원료봉으로 사용하여 단결정을 육성하는 실험을 행하면서 성장과정중에 각 소결온도에서 소결한 원료봉 사용에 따른 용융대 형상과 계면양상을 관찰하였다.

Fig. 4는 각 온도별로 소결한 원료봉을 사용하여 결정성장을 하였을 때 용융대의 양상 및 고액계면의 형상을 결정성장 장치의 관찰구를 통해 육안으로 관찰하면서 drawing한

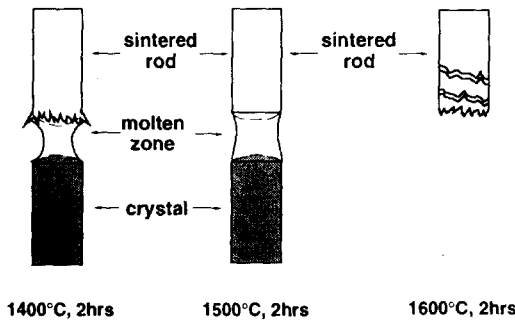


Fig. 4. The variation of the stability of the molten zone with the sintering temperature of the starting feed rods. (The observation was made from ST specimen).

그림이다. 1400°C에서 소결한 ST 및 STFe 원료봉을 사용하였을 때에는 원료봉이 균일하게 용융되지 않아서 용액과 원료봉간의 계면이 균일하지 않고 불규칙하게 돌출된 부분이 많이 나타나서 요철이 심한 형태를 나타내었으며 안정된 용융대 유지가 어려워 결정성장이 어려웠다. 1500°C에서 소결한 ST 및 STFe 원료봉을 사용하였을 경우에는 1400°C에서 소결한 원료봉을 사용하였을 때와는 달리 용액과 원료봉간의 계면이 균일하고 안정된 형태의 용융대 유지가 가능하여 결정성장이 양호하였다. 1600°C에서 소결한 ST 원료봉을 사용하여 결정성장을 하였을 때에는 용융온도까지 power를 올리는 과정에서 원료봉에 균열이 생겨 용융온도에 도달하기 전에 원료봉이 깨져나가거나, 성장도중에 용융대에 가까운 부분이 깨져나가 용액자체를 유지하는 것이 불가능한 현상이 자주 일어나 결정성장이 용이하지 못하였다. 반면에, 1600°C에서 소결한  $Fe_2O_3$ 를 첨가한 원료봉의 경우에는 원료봉의 표면에서 균열이 생겨 갈라지는 현상이 일어나 형성된 용융대가 일시적으로 안정된 형태를 나타내다가도 용액

량이 일시에 급격히 줄어들어 자주 pulling을 멈추고 용액량이 늘어날 때까지 power를 올려주어야만 하였다. 즉, 결정성장중에 일시적으로 안정된 용융대를 유지하는 것은 가능하였지만 장기적인 안정성은 희박함을 관찰할 수 있었다.

### 3.4. 실험결과에 대한 고찰

1400°C에서 소결한 ST 및 STFe 원료봉으로 결정성장 실험시에는 원료봉과 용액간의 계면이 균일하지 못하고 불규칙한 요철 형태를 띄고 용융대도 일시적으로 불안정한 상태가 반복되어 결정성장의 전단계에 걸쳐 장기적인 안정성이 희박함을 확인하였다. 이는 이들 원료봉의 미세구조가 많은 기공을 포함하고 있어 결정성장 초기에 원료봉과 종자결정 사이에 형성된 용액이 원료봉내에 존재하는 많은 기공을 따라 모세관 현상에 의해서, 결정성장 영역에서 원료봉쪽으로 일시에 이동하는 현상이 일어나기 때문이라고 생각된다. 즉, 용융대에 존재하던 용액량이 줄어들어 따라 원료봉의 바깥쪽 부분 전체가 용액과 직접 접촉하지 못하게 되어 용액과 접촉하는 부분은 계속적인 용융이 진행되지만 그렇지 못한 부분은 상대적으로 온도가 낮기 때문에 용융되지 않고 고체상태로 남아있게 된다.

1500°C에서 소결한 원료봉의 경우에는 치밀화가 상당히 진행됨과 동시에 입자성장이 막 진행되기 전단계로서 치밀한 조직을 이루고 있기 때문에 기공에 의한 모세관 현상으로 인한 용액의 일시적인 급감 현상도 없고, 결정립 크기분포도 균일하기 때문에 결정립들의 표면에너지가 큰 변폭없이 거의 동일한 상태여서 균일한 고액계면 및 안정된 용융대를 유지할 수 있어 결정성장이 용이하였던

것으로 사료된다.

반면에, 1600℃에서 소결한 ST 원료봉은 소결이 충분히 진행되었고, 비정상 입자성장 현상까지도 보여 불균일한 결정립 크기분포를 가지므로 용융온도까지 열원의 출력을 올리는 과정에서 열원으로부터 전달되는 열에너지가 불균일하게 결정립에 전달되어 용융되는 양상을 갖는다. 이러한 불균일한 용융양상은 이상입자성장이 가속적으로 진행된 큰 결정립들과 그렇지 않은 결정립들간의 열전도도(thermal conductivity)의 급격한 차이로 인해 균열이 일어나게 되어 용융대 형성 자체가 불가능하다고 판단되었다. 또한, 1600℃에서 소결한 STFe 원료봉의 경우에도 현저한 이상입자성장 양상이 관찰되지는 않았지만 열원으로부터 전달된 열에너지에 의해 ST 원료봉과는 달리 이러한 균열들이 표면에 생겨나서 갈라지는 현상이 일어난다고 사료된다.

#### 4. 결 론

Floating zone법에 의한 SrTiO<sub>3</sub> 단결정성장시 원료봉의 미세구조는 원료봉과 용액간의 고액계면의 형상 및 용융의 균일성과 용융대의 안정성에 직접적인 영향을 미침을 확인하였다. 1400, 1500, 1600℃에서 각각 소결한 SrTiO<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.2 wt% 첨가한 SrTiO<sub>3</sub> 원료봉들 중에서 1500℃에서 소결한 원료봉이 결정성장이 가장 용이한 최적의 소결봉이었다. 즉, 1500℃에서 소결한 원료봉은 치밀화는 충분히 진행된 반면에 입자성장은 진행되지 않고 균일한 결정립 크기분포를

가지므로 결정성장 과정에서 균일한 용융양상을 유도할 수 있었다. 따라서, 양호한 용액과 원료봉간의 고액계면을 얻을 수 있고, 안정한 용융대 유지가 가능하였기 때문에 floating zone법에 의한 결정성장시 양질의 SrTiO<sub>3</sub> 단결정 육성에 가장 적합하였다고 사료된다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] W.G. Pfann, Zone Melting (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1965) p. 107.
- [ 2 ] B.R. Pamplin, Crystal Growth (Pergamon Press Ltd., Oxford, 1980) p. 301.
- [ 3 ] D.T.J. Hurle, Handbook of Crystal Growth 2a (North Holland, Amsterdam, 1994) p. 215.
- [ 4 ] P.M. Dryburgh, B. Cockayne and K.G. Barraclough, Advanced Crystal Growth (Prentice Hall International Ltd., New York, 1987) p. 168.
- [ 5 ] J.S. Waugh, A.E. Paladino, B. diBenedetto and R. Wantman, J. Am. Ceram. Soc. 46 (1963) 60.
- [ 6 ] W.H. Rhodes, J. Am. Ceram. Soc. 49 (1966) 110.
- [ 7 ] J.G. Bednorz and H.J. Scheel, J. Crystal Growth 41 (1977) 5.
- [ 8 ] ASTM : E112-81, Standard Method for Estimating.
- [ 9 ] 이준근, 세라믹스의 소결 (반도출판사, 서울, 1991) p. 105.