

SrFeO_{3-y}의 제조와 그의 박막 증착 특성

김종진 장영돈 박인철 김홍배* 이재덕 이은석**
 청주대학교 반도체 공학과* 화학과**

1. 서론

페로브스카이트(perovskite) 구조를 가지는 화합물은 ABO₃을 기본구조로 가지는 물질로서 합성이 용이하며 이들 간의 복합화도 잘되기 때문에 다양한 물성을 나타낸다. 산업적으로 많이 응용되는 페로브스카이트 산화물 재료로 유전율이 높고 열에도 안정한 물질로 BaTiO₃, SrTiO₃, PZT 등이 있고 La_{1-x}SrMO₃계 (M = Fe,Co) 복합 페로브스카이트 산화물은 높은 전도 특성으로 인해 전극재료로 활용된다. 이들 화합물은 A자리에 알칼리 혹은 희토류 금속 그리고 B자리에 Cr, Mn, Fe, Co 등의 3d전이금속들이 자리잡고 있으며, 이들은 여러 혼합 원자기를 가지는 것이 보통이다. SrFeO_{3-y}는 온도에 따른 다른 전도특성을 나타내는데 상온부터 약 300°C 사이에서 반도체성을 나타내며, 그 이상의 온도에서 결정내의 산소 출입으로 말미암은 금속성의 전도도 특성을 보인다. 이 물질의 조성은 보통 비화학 양론을 보이는데 그 이유는 SrFeO₃가 Fe의 높은 산화 상태에서 안정하지 못한데 있다. 본 연구에서는 이러한 소재의 하나로 온도 변화에 따라 전도성이 바뀌는 SrFeO_{3-y}를 제조하고 다시 sintering하여 만들어진 SrFeO_{3-y} 타겟으로 RF Sputtering을 이용하여 만들어진 박막의 물리적, 전기적인 특성을 알아보려고 한다.

2. 실험 방법

본 연구의 시료인 SrFeO_{3-y}을 화학 양론적인 계산에 의하여 SrCO₃(4N, Aldrich)와 FeCO₃(3N,Aldrich)을 사용하여 합성하였다. 대기압 1150 ~ 1200°C에서 24시간 동안 혼합물의 mixture를 반응시켜서 분말상의 고용체 시료를 제조한 후 마노막자에서 1시간 이상 연마하였다. 약간은 단단해진 시료를 다시 막노막자에서 충분히 연마하고 press를 이용하여 지름 10mm, 두께 4mm의 pellet 시료와, 지름 76.2mm 두께 3mm의 disk로 각각 가공한 후 20시간 동안 1200°C 대기압하에서 나머지 분말시료와 함께 소결하였다. 초기의 분말시료의 제조 시료는 급냉하였으며, disk 시료의 소결시는 서냉하여 반응기와 함께 상온에서 냉각하였다. 제조한 시료는 결정구조의 해석을 위하여 분말상의 시료에 대하여 XRD 실험을 실시하여 결정학적인 구조를 규명하였다. 화학식에서 보는 바와 같이 본 시료는 비화학양론을 보일것이 예상되므로 Mohr염을 이용한 산화환원적정법에 의하여 Fe³⁺:Fe⁴⁺의 비와 산소의 비화학양론 수치인 3-y값을 결정하였다. 앞에서 제조한 pellet시료는 상온에서 800°C까지 전기전도도 측정용으로 사용하였다. 이번에는 본 재료로 지름 3 인치정도의 크기로 타겟을 제작하였다. 박막 증착을 위하여 P-type 실리콘 기판 (111)을 준비하고 주입 가스 비율과 기판 온도를 달리하여 RF sputtering을 이용하여 SrFeO_{3-y}를 증착하였다. 먼저 챔버내부의 초기 고진공을 2.0×10⁻⁶Torr 정도로 유지하고 작업 진공도는 2.0×10⁻² Torr로 유지하였다. 모든 샘플에 가한 RF Power는 100W였고 제작 시간은 30분으로 하였다. 상온에서 제작한 샘플은 1)은 순수한 Ar가스를 주입, 2) Ar: O₂= 90 : 10 % 3) Ar : O₂ = 80 : 20% 그리고 기판을 200°C에서 가열한 샘플도 마찬가지로 가스 비율을 1) 2) 3)의 조

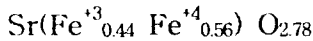
진으로 증착하였다. 증착된 SrFeO_{3-y} 박막을 α - Step을 이용하여 두께를 측정하였다. 각각의 샘플을 4-point probe를 이용하여 저항율을 측정하였다. 상온에서 샘플 1의 조건으로 제작한 것을 다시 상온 상태와 그것을 1100°C 산소 분위기에서 어닐링한 것을 x-ray 회절을 이용하여 구조를 분석하였다.

3. 실험 결과 및 결론

분말 시료의 제조시 질량의 변화와 XRD 실험 결과 SrFeO_{3-y}계 고용체 분말 시료를 성공적으로 합성한 것을 확인하였으며 그의 결정학적인 구조는 입방정계($a=3.871\text{Å}$, $V=58.005\text{Å}^3$)임을 알 수 있었다. 비화학적 조성을 규명하기 위한 Mohr염 적정법은 산화 - 환원 적정법이다. 여기서 Mohr salt은 (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O 인데 이것이 산 혼합물에 녹은 시료의 Fe⁺⁴ 이온을 만나면 Fe⁺³이온으로 환원시키고, 용액내의 잔류 Fe²⁺ 이온을 K₂Cr₂O₇으로 적정하는 방법이다. 이 때 저 시약으로 C₂₄H₂₀O₆N₂S₂Ba를 사용하여 종말점으로 점점 녹색으로 변하다가 검은 보라색을 띠는 순간을 잡는다 아래식이 Fe⁺⁴의 몰수 τ 를 계산하는 식이다.

$$\tau = \frac{N\Delta VM}{m-8N\Delta V}$$

N은 K₂Cr₂O₇ 용액의 몰수, ΔV 바탕적정과 실제 적정값과의 차이이며, M은 Fe⁺⁴가 없다고 가정할 때 분자량이며, m은 취한 시료의 질량이다. Mohr salt 적정을 통해 결정한 완전한 분자식은 다음과 같다.



앞의 실험방법에서 언급한 pellet bulk 시료에 대하여 283 ~ 1073K의 범위에서 4-probe 장치들 이용하여 전기전도도를 측정하였으며 저온에서는 반도체성을 보이다가 863K에서 부터는 금속성의 전도성을 보이는 것을 관찰하였다. 앞에서와 같은 Bulk 시료의 특성 규명을 위한 실험을 실시한 후 disk시료를 이용하여 sputtering 법에 의한 SrFeO_{3-y}의 박막을 제작하여 측정된 저항율은 disk상태에서 보다 상당히 컸다. .