

Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ 단결정의 조성 제어

노건배 · 양상돈 · 유상임
서울대학교 재료공학부

Control of the Composition of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ Single Crystals

Geonbae Noh, Sangdon Yang and Sang-Im Yoo

School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-744, Korea

Abstract

(Ba_{1-x}Sr_x)TiO₃ (BST, 0.4 < x < 0.65) single crystals were successfully grown by the TSSG (Top-Seeded Solution Growth) method, using a commercial [100] SrTiO₃ or as-grown [100] BST single crystals as seed crystals. To obtain the BST single crystals with various compositions x, the Ba/Sr molar ratios in the solutions were systematically controlled while the Ti ion content among all cations was fixed at 67 mol%. A linear regression curve between their x values and the molar ratios of Sr/(Ba + Sr) in the solutions could be obtained, which in turn could be used to select the initial composition to produce BST crystal with an aimed x value. In addition, the isothermal growth was found more effective for obtaining a compositional uniformity than a slow cooling process.

1. 서 론

강유전체인 티탄산 바륨 스트론튬(Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ : BST)은 상온에서 높은 유전율을 나타내므로 캐패시터, 써미스터, 초전성을 이용한 검출계, 마이크로파 소자, 광굴절 거울 (photorefractive mirror) 등에 응용될 수 있고, 가해진 전장에 따라 유전율의 크기가 달라지는 특성도 지니고 있어 위상 이동계 (microstrip line phase shifters), 가변 필터 (tunable filters), 높은 품질 계수를 갖는 공명기 (high-Q resonators) 등과 같은 응용이 기대되고 있다. 또한, BST 박막의 경우에도 상온에서 160~600 정도의 높은 유전 상수를 지니고 있어, (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ 등과 더불어 DRAM용 캐패시터로 활용이 기대되고 있으며, 반도체의 절연층으로 이용되는 SiO₂를 대체하려는 노력도 이루어지고 있다.¹⁾

BST 고용체가 많은 응용성이 있는 재료임에도 불구하고, 재료의 고유한 물성에 대한 연구는 아직 미미한 실정인데, 이는 원하는 조성을 가지는 고품질의 단결정을 제조하기가 어렵기 때문으로

여겨진다. 따라서 본 연구에서는 첫째, 원하는 조성의 BST 단결정을 성장시킬 수 있는 제조 공정을 개발하기 위하여 용융액의 초기 조성을 체계적으로 변화시키며 초기 조성과 성장된 Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ 단결정 조성 x 간의 상호 연관성을 규명하고자 하였다. 이를 위하여 용융액의 총 양이온 몰수 (Ba + Sr + Ti) 가운데 Ti 이온의 몰 비를 2/3로 고정하고 Ba/Sr 몰 비를 체계적으로 변화시키며 결정을 성장시켰다. 더불어, 고용체 단결정들은 흔히 성장 공정에 따른 물성의 변화를 보이므로, Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ 고용체의 경우 성장 시 열처리 조건이 성장된 결정의 조성에 미치는 영향을 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

다양한 조성 x를 가지는 Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ 단결정을 성장하기 위하여 본 실험에서는 Belruss 등이²⁾ 처음 시도했던 TSSG (Top-Seeded Solution Growth) 법을 이용하였다. BST 고용체 단결정을 성장시키기 위해서는 1400~1500°C 정도의 고온 영역이 필

요하기 때문에 Super Kanthal 발열체를 이용한 전기로를 사용하였다. 성장로 내의 온도 안정성을 확보하기 위하여 alumina를 이용하여 방열판을 만들어 장착하였다. 하지만, 도가니 내의 용액의 온도 구배가 도가니 바닥쪽이 도가니 위쪽보다 상대적으로 1~2°C 정도 낮아 정반대의 온도 구배가 나타났는데, 이 같은 도가니 내 용액의 수직 방향의 온도 구배 조절을 위하여 다시 내화물을 이용하여 도가니 주위를 감싸주어 도가니 내 용액의 온도 분포가 아래쪽이 상대적으로 2~3°C 가량 높아지는 효과를 얻어 결정 성장 시 용액내의 자연 대류를 유도하여 결정 성장을 돕고, 도가니 바닥에서 생길 수 있는 핵 생성 및 성장을 억제할 수 있었다.

BST 단결정을 성장시키기 위하여 원료 분말로 BaTiO₃, SrTiO₃, 그리고 TiO₂를 사용하였다. BaTiO₃는 Aldrich사의 제품번호 33,884-2인 순도 99.9%이고, SrTiO₃는 Cerac사의 제품번호 S-1155인 순도 99.9%이며, TiO₂는 Aldrich사의 제품번호 22,422-7인 순도 99.9+ %인 분말이다. 분말의 양은 높이 5 cm 정도인 100 cc 도가니를 2/3 이상 채우는 양을 택하여 350 g 정도를 사용하였으나, 예비 실험 결과 도가니 내의 수직 온도 분포가 도가니 가운데 부분에서 위, 아래로 갈수록 온도가 1~2°C 떨어져 이를 해결하기 위하여 분말의 양을 약 200 g 정도로 줄여 원하는 온도 구배가 나오게 하였다. 원하는 조성으로 칭량된 분말을 약 200 g 정도를 취하여 같은 양의 증류수와 0.01 wt% 분산제를 넣은 후 지르코니아 볼과 함께 넣어 6시간 동안 볼밀링을 한 후 드라이 오븐에서 완전 건조시킨 다음 분말 형태로 100 cc 백금 도가니에 충전하였다. 이를 1500°C 부근의 온도로 올려 분말을 완전히 녹여 용액을 형성한 후에 용액의 균일화를 위하여 6시간 정도를 유지하였다. 1°C/min의 속도로 종자정 온도보다 5°C 정도 높은 온도까지 내린 후, 종자정을 용액의 표면에 살짝 닿게 하여 종자정의 모서리 부분을 제거하기 위하여 0.5°C/min으로 종자정 담금 온도까지 내렸다. 종자정 담금 온도에서 종자정을 약 1 mm 정도 용액속에 담그어 결정 성장을 시작하였다. 결정 성장 공정은 크게 등온법과 서냉법을 이용하였다. 결정 성장이

끝나면 성장한 결정을 1 mm/min 정도의 속도로 용액면 위로 끌어올려 액상면과 완전히 분리한 후, 상온까지 100°C/hr의 속도로 내렸다.

초기에는 원하는 조성과 방향을 가지는 Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ 종자정이 없었기 때문에, 초기에 종자정으로 Superconductive components, Inc.사의 제품번호 2000-047인 SrTiO₃ [100] 방향의 단결정을 3×3×6 mm 크기로 가공하여 사용하였다. 이후 자라난 (Ba,Sr)TiO₃ 단결정의 일부를 [100] 방향으로 잘라서 종자정으로 사용하였다. 순수한 BaTiO₃ 결정 성장의 경우, 종자정 담금온도는 BaTiO₃ 종자정을 투입하였을 때, 용액 내에서 성장하지도 용해되지도 않는 온도를 실험적으로 결정하였고, 고용체인 경우에는 고용되는 조성에서 생겨나는 단결정의 조성을 가지는 종자정을 투입하여 앞서와 같은 방법으로 종자정 담금 온도를 결정하였다. 도가니 내의 용액의 온도는 Pt30%Rh(+)-Pt6%Rh(-)으로 구성된 B형 열전대를 직접 용액 내에 접촉을 시켜 용액의 온도를 ±1°C 오차 범위 내에서 정확히 읽었다.

단결정 성장이 끝나면, 백금 도가니에 남아 있는 용제를 제거하여야 한다. 이는 목적에 따라 다를 수 있는데, 본 실험과 같이 조성 변화에 민감한 실험에서는 자라난 결정의 양만큼을 남아 있는 용제에 첨가하여 다음 번 결정 성장에 이용할 경우, 성장하는 결정 조성의 오차 범위가 커질 수 있다. 따라서 본 실험에서는 매번 결정 성장이 끝난 다음에는 백금 도가니에 남아 있는 용제를 완전히 제거한 뒤 사용하였다. 남아있는 용제의 대부분은 고온으로 온도를 올려 액상 상태에서 제거하였고, 여전히 남아 있는 일부분은 질산이나 염산을 이용하여 화학적으로 제거하였다.

본 실험에서는 가장 최근에 Kirby와 Wechsler³⁾가 보고한 상평형도를 이용하였는데, 작업 가능 온도를 고려하여 우선적으로 TiO₂의 양을 전체 조성의 67 mol%로 고정하였다. 또한, BaTiO₃-SrTiO₃는 완전 고용체를 형성한다는 것이 알려져 있으나,⁴⁾ BaO-SrO-TiO₂ 삼원계에 대한 상관계는 1400°C에서만 보고되어 있어서,⁵⁾ 이를 바탕으로 우선은 원하는 조성의 결정을 성장하기 위하여 체계적으로 Ba/Sr 비를 변화시켰다. 초기 조성의 Sr 함량이 증가할수록 결정 성장 온도가 높을 것으로 예상되

고, BaTiO₃ 단결정 성장 조건과 크게 다르지 않은 조건을 정하기 위하여 우선 Ba/Sr=3.0이 되는 조성에서 결정 성장을 시도하였다. 이 후 성장한 결정의 조성을 파악하였고, 이를 바탕으로 다시 Ba/Sr=7.0이 되는 조성을 택하였고, 마지막으로 이들의 조성에서 생겨난 각 결정의 조성을 선형식으로 회귀하여 Ba/Sr=4.6이 되는 조성을 택하였다.

보통의 성장된 단결정의 방위는 Laue 법을 통한 회절 무늬를 이용하여 결정하지만, 본 실험에서는 간단히 X-선 분말 회절 장치를 이용하여 성장된 결정의 방위를 정할 수 있었다. 이를 위해서는 입사하는 X-선이 닿는 홀더에 나란하게 성장한 결정에서 발달한 면을 고정시키는 것이 중요하였다. 이제 X-선 회절을 시키게 되면, 홀더에 나란한 면에서 만족하는 Bragg 각만이 회절을 일으키게 되고, 이 결과를 바탕으로 결정의 방위를 알아내었다. 다음으로 성장한 결정의 일부를 분쇄하여 분말 회절 결과를 얻어서 Sr 조성에 따른 회절각의 위치를 조사하였다. X-선 회절 장치로는 MAC Science 사의 M18XHF-SRA 모델을 사용하였고, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ 인 CuK α target을 이용하여 5.00°/min의 속도로 20° ≤ 2θ ≤ 70°의 범위에서 측정을 하였다.

성장된 BST 단결정들의 조성은 전자 미소 분석기 (Electron Probe X-ray Micro Analyzer : EPMA)를 사용하여 정량적으로 분석하였다. JEOL 사의 JXA-8900R 모델을 이용하여 성장한 단결정에서 Ba²⁺, Sr²⁺, Ti⁴⁺의 양을 분석하였다. 표준 시편으로는 BaTiO₃(100%), SrTiO₃(99.99%), TiO₂(99.99%) 단결정을 표준 시편으로 사용하였다. 탐침의 크기는 목적에 따라 1 μm에서 50 μm까지 바꾸어 사용하였다. 성장된 단결정을 잘라내어 SiC 연마제 (#1200, #1500, 그리고 #2000)와 다이아몬드 연마제 (6 μm, 3 μm, 그리고 1 μm)를 이용하여 표면 연마를 한 다음은 전극을 이용해 EPMA 홀더에 붙여 완전 건조시킨 다음 탄소 코팅을 한 뒤, EPMA 분석을 하였다.

3. 실험결과 및 토의

본 실험에서 성장한 BST 단결정의 외형 사진을

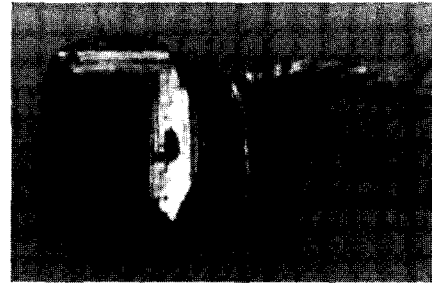


그림 1. TSSG법으로 성장된 BST 단결정의 전형적인 외형.

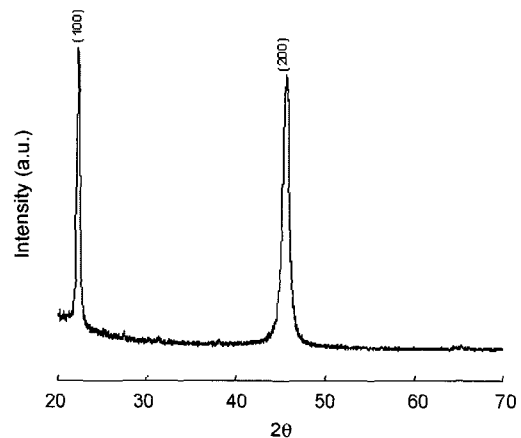


그림 2. 그림 1의 전면에 보이는 결정면에 대한 x-선 회절분석 결과.

그림 1에 나타내었다. [100] 방향을 갖는 종자정을 사용하여 결정을 성장시켰는데 대부분의 발달한 면들이 종자정과 수직 또는 나란하게 되어 있음을 볼 수 있다. 이러한 면들 중 비교적 크게 발달한 면에 대해서 X-선 회절을 시킨 결과, 그림 2에서와 같이 {100} 면으로 확인되었는데, 이로부터 예측할 수 있는 바와 같이 성장된 BST 단결정은 종자정의 방향을 따라 결정 외형면이 정해지는 것을 알 수 있었다. 이밖에 발달된 결정면은 {110}면과 {111}면이었다.

완전 고용체인 (Ba_{1-x}Sr_x)TiO₃ 단결정의 경우에는 원하는 조성을 가지는 결정을 성장하기 위한 초기 조성의 선택이 중요한데, 표 1에 초기에 넣어준 조성과 EPMA를 통하여 확인한 결정의 조성을 요약하였다. 본 실험에서는 전체 양이온 가운데 Ti이온의 몰 비를 67%로 고정하고, Ba/Sr의 비

표 1. 용융액의 초기 조성에 따른 성장된 BST 단결정의 조성 변화

용액에 넣어준 Sr/(Ba + Sr) 몰 비	용액에 넣어준 Ti 이온의 양(mol%)	성장된 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ 단결정의 조성, x
0	67	0
0.125	67	0.41
0.179	67	0.59
0.250	67	0.62

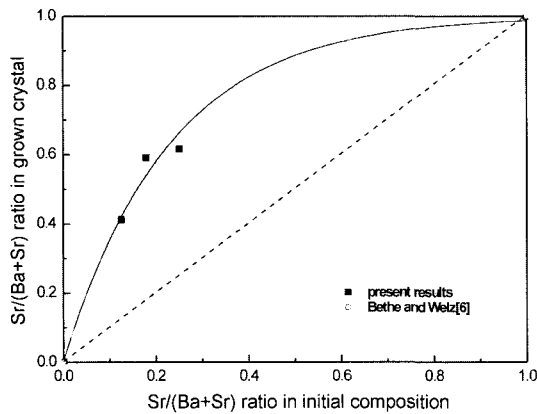
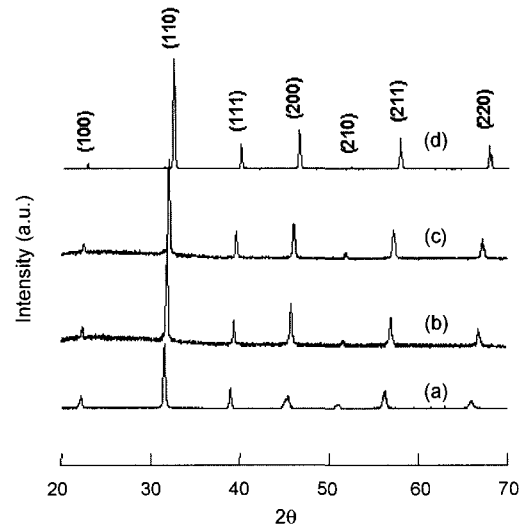


그림 3. 용융액의 초기조성과 성장된 BST 단결정의 조성 관계.

를 변화시키면서 이 때 성장하는 결정의 조성을 조절하고자 하였는데, 표 1에서 알 수 있듯이 용융액의 초기 조성 x 가 증가할수록 성장하는 결정의 x 역시 증가하고 있는 것을 알 수 있다.

Bethe와 Welz⁶⁾은 TiO_2 를 전체 조성의 64 mol%로 고정을 하고 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 단결정 성장을 하였는데, 이들의 결과와 함께 본 실험의 결과를 그림 3에 나타내었다. 순수한 SrTiO_3 단결정 성장은 결정 성장 온도만 1600°C 가 넘는 고온으로 예상되어 실험은 행해지지 않았으나, 용액에 넣어준 x 의 양은 $x=1$ 이고, 성장한 결정의 x 값 역시 $x=1$ 이라는 것을 이용하여 회귀 곡선을 구하였다. 그림에서 알 수 있듯이, Bethe와 Welz의 결과 역시 초기 용융액의 x 가 증가할수록 성장하는 결정의 x 가 증가하고 있는 것을 확인할 수 있다. 실험 결과를 바탕으로 보면, 일정한 TiO_2 조성에 대해서는 초기 용융액의 조성 x 가 증가할수록 고상선은 Sr이 많은 쪽으로 이동을 하고, 같은 Ba/Sr 비의 경우에도 64 mol%에서 67 mol%로 TiO_2 가 증가한 경우 또한 Sr이 더 많은 쪽으로 고상선이 이동해 있기 때문에 같은 용융액의 Sr/(Ba + Sr) 몰 비

그림 4. X선 분말 회절 (a) BaTiO_3 원료분말, (b) $\text{Ba}_{0.61}\text{Sr}_{0.39}\text{TiO}_3$, (c) $\text{Ba}_{0.41}\text{Sr}_{0.59}\text{TiO}_3$, (d) SrTiO_3 원료분말.

에 대해 성장된 결정의 x , 즉 Sr 함량이 높아진 것으로 이해할 수 있다.

한편, 성장한 결정의 일부를 분말로 만들어 X선 회절 실험한 결과를 그림 4에 나타내었다. (a)와 (d)는 각각 본 실험에서 사용한 분말 BaTiO_3 , SrTiO_3 회절 결과이고, (b)와 (c)는 성장한 결정의 분말 회절 결과이다. Sr 함량이 많아짐에 따라 각각의 회절 피크들은 약간씩 오른쪽으로 이동해 있는 것을 확인할 수 있는데, 이는 EPMA를 통해서 살펴본 조성을 간접적으로 뒷받침해 주고 있다고 할 수 있다. 또한 (a)의 경우는 상온에서 정방정이기 때문에 (200), (210)을 비롯한 일부 피크들에서 a 축과 c 축의 차이로 인한 피크의 분리가 일어나야 하지만, 인접한 피크의 중첩으로 인해서 피크들이 다소 확산되어 있는 정도만 관찰이 된다.

$x \sim 0.6$ 인 조성에 대해서는 실험 방법에서 말한

표 2. 결정 성장 공정에 따른 성장된 단결정의 조성 변화

결정 성장법	Ba 함량 (mol%)	Sr 함량 (mol%)	Ti 함량 (mol%)	(Ba _{1-x} Sr _x)TiO ₃ 단결정의 조성, x
(A) 등은 유지법 ($\Delta T = 15^\circ\text{C}$)	20.036	29.842	50.123	0.598(2)
(B) 등은 유지법 ($\Delta T = 30^\circ\text{C}$)	20.676	29.461	49.863	0.588(8)
(C) 서냉법	19.756	30.316	49.928	0.605(10)

세 가지 다른 결정 성장 공정을 적용하여 성장한 결정의 조성을 비교하였다. 표 2에 EPMA 분석 결과를 나타내었는데, 각 조성은 8-14 번 측정값을 평균하여 구한 값이다. 우선 (A)와 (B)를 비교해 보면, 과냉각이 큰 (B)의 경우가 x가 작은 것을 확인할 수 있다. BaTiO₃-SrTiO₃ 상평형도⁴⁾에서 보면 임의의 조성에서 고상이 생길 경우, 액상선 아래로 온도가 내려가면 내려갈수록 고상선은 Ba가 많아지는 쪽으로 이동하는데, 여분의 TiO₂가 들어가 있는 본 실험 결과에서도 이와 비슷하게 과냉 정도가 클수록 고상선은 Ba가 많아지는 쪽으로 이동하고 있다고 추정된다. 다음으로, (B)와 (C)의 경우를 보면, 같은 30°C의 과냉을 주되 다른 결정 성장법으로 결정을 성장시킨 경우인데, (B)의 경우가 (C)의 경우보다 Ba가 더 많음을 알 수 있다. 앞서와 같은 맥락에서 본다면, (B)의 경우가 (C)의 경우보다 상대적으로 저온에서 대부분의 결정 성장이 이루어 졌기 때문에 성장한 결정에 Ba가 더 많이 있는 것으로 여겨진다. 또한, 등은 유지법을 통한 (A)와 (B) 조성이 서냉법을 통한 (C) 조성보다 균일함을 알 수 있고, 같은 등은 유지법을 이용한 (A)와 (B)의 경우에도 과냉 정도가 낮은 (A)의 경우가 더욱 균일한 조성임을 확인할 수 있다.

비록 본 논문에 나타내지는 않았지만 좀 더 확연히 조성 분포를 살펴보기 위하여 (A)와 (C)에 대해서는 조성 분포를 지도화 해 보았다. (A)의 경우는 위치에 관계없이 조성이 균일해 보이는 반면, (C)의 경우는 약간의 조성 변화가 관찰이 되었다. 조성 차이를 살펴본 결과, 종자정에서 가까운 왼쪽 아래에서 종자정에서 멀어지는 왼쪽 위로 갈수록 Ba의 양은 증가하고 있으며, Sr의 양은 감소하고 있다. 하지만, 이러한 조성의 변화량 자체가 미세하였기 때문에 이를 정량화하기는 어려웠다.

위의 결과를 종합하면, 같은 초기 조성이라도

과냉 정도가 크고, 등은 유지법을 적용하여 성장한 결정에서 Ba 함량이 많았으며, 성장하는 결정의 지역적인 조성 차이는 과냉각이 작고, 등은 유지법을 적용하였을 경우가 균일하였는데, 이러한 공정에 의한 조성 차이는 초기 조성을 바꾸어 결정의 조성을 바꾸는 것보다는 작았다.

4. 결 론

상단 종자정 육성법을 이용하여 (Ba_{1-x}Sr_x)TiO₃ 단결정을 성장하였다. 결정의 외형은 종자정의 방향에 따라 주로 {100} 면들이 발달하였다. 결정의 조성은 많게는 초기 용융액의 조성을 조절함으로써, 적게는 결정 성장 공정을 조절함으로써 제어할 수 있었는데, 초기 용융액의 Sr 함량이 증가할수록 성장하는 결정의 Sr 함량도 증가했으며, 초기 용융액의 Sr 함량에 비해서 성장하는 결정의 Sr 함량이 더 많았다. 초기 용융액의 조성과 성장된 결정의 조성의 관계를 회귀 곡선으로 나타낼 수 있었고, 이를 이용하여 원하는 조성의 BST 단결정을 얻는데 필요한 용융액의 조성을 결정할 수 있었다. 또한, 등은법으로 성장시킨 결정에서의 조성이 더욱 균일하였고, 서냉법을 적용한 결정에서는 종자정에서부터 멀어짐에 따라 Sr 함량이 감소하는 사실을 알 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 한국과학재단의 SRC 우수연구센터인 복합다체계물성연구센터(2003)에 의해 지원되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- 1) Kotecki, D. E., "A Review of High Dielectric

- Materials for DRAM Capacitors”, *Integr. Ferroelec.*, **74**, 79 (1982).
- 2) Belruss, V., Kalnajs, J., Linz, A. and Folweiler, R. C., “Top-Seeded Solution Growth of Oxide Crystals from Non-Stoichiometric Melts”, *Mat. Res. Bull.*, **6**, 899 (1971).
 - 3) Kirby, K. W. and Wechsler, B. A., “Phase Relations in the Barium Titanate-Titanium Oxide System”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**[8], 1841 (1991).
 - 4) Basmajian, J. A. and DeVries, R. C., “Phase Equilibria in the System BaTiO₃-SrTiO₃”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**[11], 373-376 (1957).
 - 5) Kwestroo, W. and Paping, H. A. M., “The Systems BaO-SrO-TiO₂, BaO-CaO-TiO₂, and SrO-CaO-TiO₂”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**[6], 295 (1959).
 - 6) Bethe, K. and Welz, F., “Preparation and Properties of (Ba,Sr)TiO₃ Single Crystals”, *Mat. Res. Bull.*, **6**, 209 (1971)
4. Rase, D. E. and Roy, Rustum, “Phase Equilibria in the System BaO-TiO₂”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**[3], 102 (1955).