

DLTS 법에 의한 α -Fe₂O₃ - TiO₂ 계 산화물의 전기적 특성

강 희 복 , 최 복 길 , 성 영 권

고려대학교 전기공학과

The electrical property of α -Fe₂O₃ containing small amounts of added titanium from DLTS

H. B. Kang , B. K. Choi , Y. K. Sung

Dept. of Electrical Engineering , Korea University

Abstract

Electrical conductivity , I - V and DLTS have been measured on polycrystalline samples of α -Fe₂O₃ containing small deviation from stoichiometry and small amounts of added titanium.

DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) in the current transient mode has been applied to the measurement of the trap density at the grain boundary.

Titanium enters the α -Fe₂O₃ lattice substitutionally as Ti⁴⁺, thus producing an Fe²⁺ and maintaining the average charge per cation at three. The Fe²⁺ acts as a donor center with respect to the surrounding Fe³⁺ ions.

1. 서론

근래에 와서 널리 활용되고 있는 α -Fe₂O₃계 산화물 NTC Thermistor의 전기적 특성을 논할때 종래에 주로 첨가물과의 화학반응에 의해 Fe³⁺의 이온이 Fe²⁺의 이온으로 변하여 여분의 전자가 거의 입계의 영향없이 Fe³⁺와 Fe²⁺사이를 hopping 하여 결정입자 자체의 특성에 의해서 지배를 받는다는 전제 아래 NTC Thermistor의 전기전도 기구를 설명해 왔다. 그러나 Ceramic NTC Thermistor의 주성분인 미결정입자는 통상 1 μ m에서 수십 μ m의 크기를 갖고 입의 결정축 방향을 향하고 있으며 따라서 단결정과는 달리 반드시 입계가 존재하며 이러한

입계의 대소 또는 결정입자의 대소에 따라 소성체의 물리-화학적 성질 및 전기전도에 많은 영향을 주게 된다.

이러한 관점에서 우리는 α -Fe₂O₃에 TiO₂를 첨가했을때 계면준위의 형성이 전기전도기구의 주역임을 전제하여 DLTS^{[1][2]}법에 의해 실측한 바 입계에서의 계면준위가 존재함으로써 2중 Schottky 장벽이 계면에 형성되어 Bias된 전계에 의해 Fe²⁺의 여분의 전자가 계면준위에 트랩과 방출에 의해 전도가 일어남을 확인하였고 이와관련하여 다른 전기적 특성도 검토하였기에 보고하고자 한다.

2 실험방법

사용원료는 α -Fe₂O₃를 주재료로 하여 여기에 평량을 통해 원하는 TiO₂를 첨가하여 1g씩 성형압력 500-2000 Kg/cm² disk 모양으로 성형시켜 이것을 1000-1400°C 소결온도로 1-4시간동안 소결하였다.

그 결과 대부분의 시료크기는 지름이 1.4-1.2cm이고 두께는 2.0-1.9mm 정도였다.

이렇게 제작한 시료의 양면에 Ag전극을 붙여서 I-V, R-T 및 DLTS 특성등을 조사하였다.

DLTS 측정 Block diagram은 그림 1과 같다. Capacitance meter는 1 msec의 응답시간과 1 MHz, 15 mV의 Test Signal을 갖는 Boonton 72B Capacitance meter이다. 오실로스코프를 통하여 Capacitance의 Output이 Monitor된다. Cryostat에 Sample을 부착시켜 Sample의 온도는

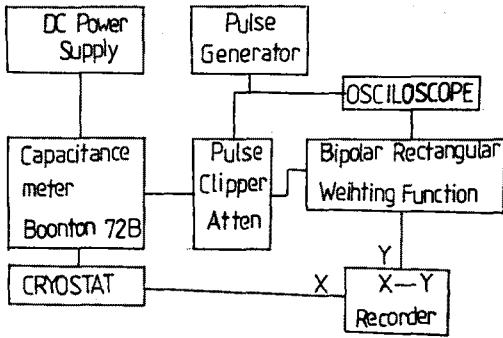


그림 1. DLTS 측정 Block diagram

Thermocouple로 측정하고 부인가전압일때 과도 정전용량은 Bipolar rectangular weighting function 에 입력시켜 신호처리된 Signal 은 X-Y Recorder 에 ΔC 와 T 의 관계로서 기록된다.

이들 기록으로 부터 e 를 깊은 준위에서의 방출속도라 두면 ,

$$D(T) = C(t_1) - C(t_2) = \exp(t_1 \cdot e) - \exp(t_2 \cdot e)$$

$$e = e_0 \exp(E_t / kT)$$

여기서 E_t 는 깊은준위의 깊이, e_0 는 빈도 인자, k 는 Boltzmann 상수이다. $D(T)$ 는 간단한 계산에서 $e_m = \ln(t_1 / t_2) / (t_1 - t_2)$ 일 때 최대이다. 따라서 $e = e_0 \exp(E_t / kT_m)$ 이고 t_1, t_2 를 다양하게 변화시켜서 얻은 e_m 과 T_m 을 Arrhenius plot 로 부터 준위의 깊이, 포획 단면적등이 구해진다.

3 결과 및 고찰

그림 2 는 실험의 소결 온도를 변수로 하여 측정한 I-V 특성곡선으로 각각의 소결 온도에 따라서 차이가 남을 알 수 있다.

이것으로부터 많은 소결시간 동안에 α -Fe₂O₃와 TiO₂는 소결온도에 의해서 반응속도가 달라짐을 알 수 있다. 그림 2 에서 보는 것처럼 전류가 증가함에 따라 비직선성이 두드러지게 나타나는데 이것은 전류가 증가하면 시료자체의 주열에 의한 온도 상승 때문에 제면준위에 주입된 전자가 쉽게 제면준위에서 방출할 수 있기 때문인 것으로 생각된다.

그림 3 은 TiO₂의 첨가량이 1 Atomic % 이하일 때의 온도와 Conductivity 관계를 나타낸 것이다.

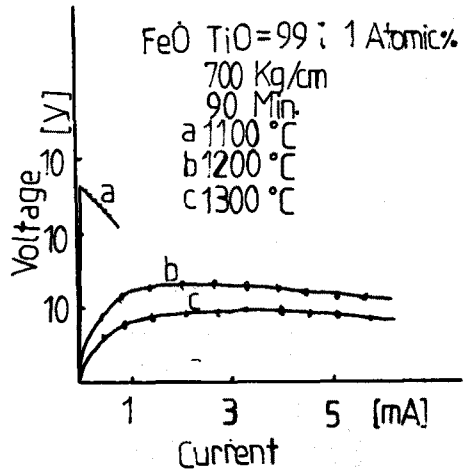


그림 2. 소결 온도를 변수로한 I-V 특성곡선

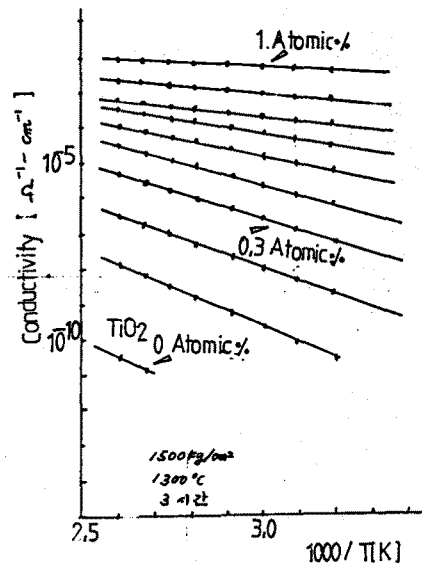


그림 3. 온도와 conductivity 와의 관계

그림 3 에서 보는 것처럼 온도가 올라감에 따라 Conductivity 는 통상적으로 몇배 수 있는 바와 같이 지수적으로 증가함을 알 수 있고 이 특성 곡선으로부터 $R = R_0 \exp(B(1/T - 1/T_0))$, $\alpha = -B^2 / T_0^2$, $E_a = 2k_B B$ 의에 의해서 B정수 (13000 ~ 20000K), 온도계수 $(-150 \sim -20) \cdot 10^{-3} K^{-1}$, 활성화에너지 (2.3 ~ 0.3eV) 를 구할 수 있다. 또한 TiO₂의 함량이 1 Atomic % 이하에서는 함량이 증가할 수록 상온 비저항이 작아짐을 알 수 있다. 예나하면 α -Fe₂O₃ 가 많은 다른 산화물 특히 두드러지게 TiC₂와 반응하여 Ilmenite 구조인

Ti(IV)_x Fe(III)_{1-x/2} Fe(II)_{x/2} O₃ 로 되어 Fe³⁺이온의 전자가 Fe²⁺로 변화시킨다고 볼 수 있다.

따라서 Morin⁽⁶⁾이 주장한 것처럼 N-type 산화물 반도체를 만들게 되고 이 여분의 전자가 계면준위와 함께 전기전도에 중요한 역할을 한다고 본다.

또 TiO₂의 첨가량이 1 Atomic %를 넘으면 저항율이 다시 증가하게 되는데 이것은 입계에 고용한계 이상의 Ti가 계면에서 공간 전하를 형성하여 전위장벽을 높이기 때문에 상온 비저항이 다시 올라가게 된다고 생각 된다.

이상의 실험 결과로부터 다음과같은 것을 예측할 수 있다. 즉, 입계에 계면준위가 있고 이계면준위에 여분의 전자가 포획되어 전위장벽과 공간전하가 존재하면 DLTS신호가 나타날 것이다.

여기에 입각하여 DLTS 실험을 해 본 결과 그림 4와 같은 DLTS 신호를 얻었다.

DLTS 신호의 부호는 깊은 준위의 성질 즉 Donor type 인가 Acceptor type 인가에 따라 다른데 그림 4에서 보는 바와 같이 산화철계의 계면준위는 Acceptor type임을 확인할 수 있다.

그리고 상온비저항이 낮은시료에서 더 큰 ΔC 값을 얻을 수 있는데 이것은 더욱 많은 Fe²⁺이온이 Donor 역할을 하기 때문인 것으로 생각된다.

위와같은 양상은 TiO₂를 불순물로 한 경우이나 SnO₂를 불순물로 한 α-Fe₂O₃ 산화물도 그림 4와

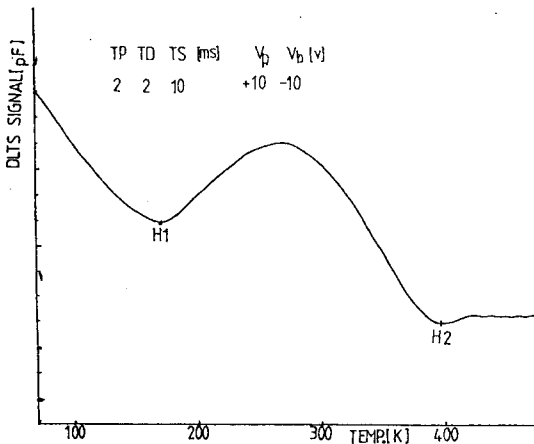


그림 4. 산화철계 DLTS 신호

비슷한 양상을 보이는 것으로 관찰 되었다.

그림 5는 Arrhenius Plot에 의해 H1과 H2점에서 계면준위의 깊이를 구한 결과 전도대일에서 0.23 eV와 0.82 eV 떨어진 곳에서 준위가 발견 되었다.

위의 계산값은 그림 6과 같이 TD/TS의 비를 변화시켜서 각각의 T_m과 시정수와의 관계를 Arrhenius Plot하여 그 기울기에서 구한것이다.

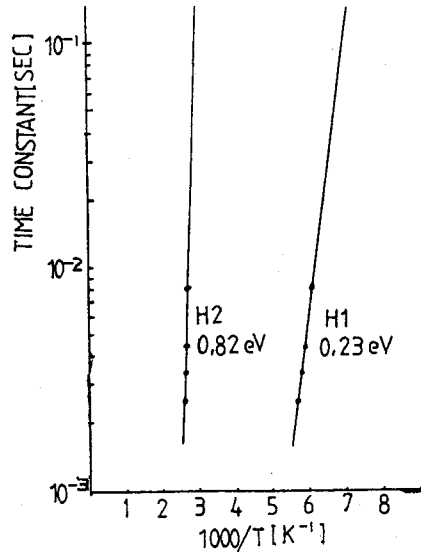


그림 5. T_m과 시정수와의 관계

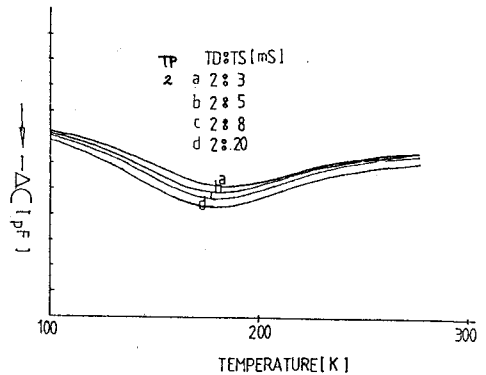


그림 6. TD/TS의 비에 관한 DLTS 신호

이상과 같은 실험결과를 분석하면 다음과 같다.

두개의 α-Fe₂O₃의 결정립이 결합해 있지 않은 상태를 가상하면 그림 7(a)와 같다. 결정과 계면준위는 상호 작용이 없기 때문에 각각의 Fermi 준위는 다르다. 다음에 실제의 입계구조와 같이 결정입자를 결합하면 양쪽의 결정립은 Fermi 준위가 높기때문에 계면준위로 전자를 풀려 넣는다.

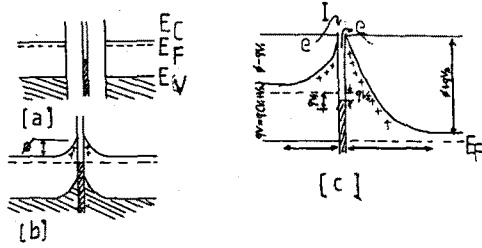


그림 7. 입계에서의 Energy band 구조

그결과 Energy band 구조는 그림 7 (b) 와 같이 변형된다. 이 입계장벽을 이중 Schottky 장벽이라 부르고 계면근방의 양으로 이온화한 donor 전자에 의해 보상되고있다. 이 양으로 대전한 영역을 공간 전하층이라 부르고 고저항층을 형성하고있다.

양측에 전압을 인가하면 band 구조는 그림 7 (c)와 같이 변형되어 전자가 좌측의 음전극에서 주입되고 장벽을 넘는 것은 계면준위에 포획된다. 포획된 전자의 일부는 열여기에 의해 계면 준위에서 방출되고 장벽을 넘어 양전극측에 흐른다. 총체적인 전류는 계면준위에 포획된 전자수와 계면 준위에서 방출된 전자수와의 차이이다.

따라서 결정립의 크기를 변화시키면 입계의 면적을 변화시킬 수 있으므로 산화철계의 온도 - 비저항 특성등 여러 기계적, 전기적특성등을 변화시킬 수 있다고 생각된다.

결국 성분뿐만 아니라 결정립의 크기도 α -Fe₂O₃ 산화물의 여러 특성에 많은 영향을 주는 것으로 생각되나 자세한 사항은 다음 기회로 미루겠다.

References

- 1) D.V. Lang, "Deep Level Transient Spectroscopy: A new method to characterize trap in semiconductor," J. Appl. Phys., Vol. 45, pp. 3023 - 3032, (1974).
- 2) N.M. Johnson, " Measurement of semiconductor - insulator interface states constant capacitance DLTS ," J.Vac. Sci. Techno., Vol. 21, No. 2, pp. 303 - 313, (1982).
- 3) F.J. Morin, Phys. Rev. 78, 819 (1950).
- 4) F.J. Morin, Phys. Rev. 83, 1005 (1951)