

## ICTS법을 이용한 산화물 세라믹스에서의 입계물성평가

김명철 · 한응학\* · 김영석\*\* · 박순자\*\*

군산대학교 공과대학 재료공학과

\*쌍용 중앙연구소

\*\*서울대학교 공과대학 무기재료공학과

(1994년 1월 27일 접수)

### Evaluation of Grain Boundary Property in Oxide Ceramics by Isothermal Capacitance Transient Spectroscopy

M. C. Kim, E. H. Han\*, Y. S. Kang\*\* and S. J. Park\*\*

Department of Materials Science & Engineering, Kunsan National University,

\*Ssang-Yong Research Center

\*\*Department of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University

(Received January 27, 1994)

#### 요 약

산화물 다결정 세라믹스의 전기적 물성에 영향을 미치는 전자포획준위(electronic trap level), 즉 트랩(trap)을 효과적으로 측정할 수 있는 방법인 과도용량 분광광도법(Isothermal Capacitance Transient Spectroscopy)에 관해 소개한다. ICTS에 관한 이론 및 측정 방법을 설명하고, 적용 예로서 ZnO 바리스터 및 BaTiO<sub>3</sub> 유전체, BaTiO<sub>3</sub>계 PTCR 세라믹스에 관한 트랩에너지를 측정하였다. 결과, ZnO 바리스터 및 BaTiO<sub>3</sub>계 PTCR 세라믹스의 경우 -50°C ~ 60°C의 온도범위에서 입계 계면 트랩이 존재하고, BaTiO<sub>3</sub>의 경우 20°C ~ 60°C의 온도 범위에서 bulk 트랩에 존재함을 알 수 있었다. 즉, ICTS법을 이용하여 비교적 간단하게 트랩의 에너지 준위를 결정할 수 있음을 알 수 있었다.

#### ABSTRACT

The principle of the Isothermal Capacitance Transient Spectroscopy[ICTS] were explained to measure the electronic trap levels in oxide ceramics. The measurement apparatus and the theory of the ICTS were described in detail. The trap energy evaluation was performed for the ZnO varistor and BaTiO<sub>3</sub> ceramics. The grain boundary interface trap levels were detected at -50°C ~ 60°C in the case of ZnO varistor and PTCR samples, and the bulk trap levels were detected at 20°C ~ 60°C in BaTiO<sub>3</sub>. The trap energy levels of the above samples could be directly determined by ICTS measurement.

#### 1. 서 론

전자 세라믹스는 입계 세이에 의해 물성발현을 하게 되는 경우가 많은데, 이는 입계에 전위장벽이 형성되어 이것이 입계제어 효과와 밀접한 관계를 갖게 되기 때문이다<sup>1)</sup>. 이 경우, 입계 제어를 위해서는 첨가제를 넣고 소결 및 열처리 조건을 제어함에 따라 입계에 제 2상이 편석되게 하는 경우가 많으며 그 예로는 ZnO<sup>2)</sup> 혹은 SiC 바리스터<sup>3)</sup>나 BaTiO<sub>3</sub>계 PTCR 세라믹스<sup>4)</sup>가 있다.

이 같이 세라믹스의 전기적 성질을 평가하기 위해서는 계면 포텐셜에 대한 이해가 중요하고 이 계면 포텐셜의 형성 원인을 살펴보면 결국 계면에 존재하는 하전 트랩에 기인함을 알 수 있다. 이 하전 트랩은 여러 종류가 함께 존재하는 경우가 많으며, 전체적으로 계면에서의 포텐셜을 형성케 되는데 있어서 기본적인 하전 트랩으로 낮은 온도에서도 충분히 여기, 이온화하여 전자를 매트릭스에 공급해 주는 낮은 에너지 준위(shallow level)로서 n형 반도체를 매트릭스로 하는 ZnO 바리스터의 Z<sub>m</sub> 나 Ba-

TiO<sub>2</sub>계 PTCR 세라믹스에서의 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 도너(donor) 준위가 이에 속하고, p형 반도체인 SiC계 바리스터의 경우는 Be<sub>3</sub>와 같은 억셉터(acceptor) 준위<sup>2)</sup>가 이에 대응한다. 한편 실제의 전자 세라믹스의 계면 물성에 직접적으로 중요한 영향을 미치는 것은 깊은 에너지 준위(deep energy level)로서 이는 냉각과정 및 분위기 등의 공정변수에 매우 예민하게 변화하는 성질로서 계면 포텐셜의 형성에 근본 원인이 된다. 이 같은 계면 트랩을 평가하는 방법으로는 대표적으로 DLTS<sup>7-9)</sup>(Deep Level Transient Spectroscopy) 또는 ICTS<sup>10-18)</sup>(Isothermal Transient Capacitance Spectroscopy) 등이 있다. 본 연구에서는 이 같은 계면 트랩을 평가하는 방법인 ICTS의 기본 측정원리 및 그 측정 예로서 ZnO 바리스터와 PTCR, BaTiO<sub>3</sub> 콘덴서 등에 대해 보고하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시료의 제조

소결은 모두 공기 중에서 행하였으며 원료 합성에 있어 ZnO 바리스터의 경우 Aldrich사의 99.9%의 고순도 분말을 사용하였고 이에 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO 및 MnCO<sub>3</sub>를 첨가하였다. 혼합은 폴리에틸렌 병에 지르코니아 볼을 넣고 위의 원료를 알코올과 함께 24시간 동안 혼합하여 건조 및 하소(1000°C)하여 사용하였다. PTCR 재료의 경우 (Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.24</sub>)TiO<sub>3</sub>계 조성의 Hayashi사의 원료를 사용하였다. 이에 반도체화 재료로서 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 PTCR 효과를 증진시키기 위한 MnO<sub>2</sub>가 첨가되어 있고 소결 촉진을 위해 AST 조성이 첨가되어 있다. 소결은 공기 중에서 1320°C로 1시간 소결하고 1000°C까지 10°C/hr로 냉각한 후 노냉하였다. 전극 물질로는 In을 함유하는 Ag 페이스트를 썼으며 연마 시편의 양면에 실크 프린팅하여 560°C에서 약 10분간 소성하여 오믹접촉을 이루었다. BaTiO<sub>3</sub>계 콘덴서 재료의 경우 합성은 Pechini 법으로 행하였으며 소결은 1400°C에서 1시간 동안 행하였다. 전극 물질로는 In-Ga를 사용하였다.

위의 모든 시편에 대해 시편의 크기는 직경 12mm에, 두께는 0.5mm로 연마 조정하였고 양면에 전극 물질용 도포하여 ICTS 측정용으로 사용하였다.

### 2.2. ICTS의 측정원리

Lang<sup>9)</sup>에 의해 개발된 DLTS법이 반도체내의 불순물의 포획에너지 준위를 검출하는데<sup>9)</sup> 일반적으로 많이 사용되어져 왔으나, 전자의 열방출이 느린 경우나 온도에 따라서 유전율이 크게 변화하는 경우에는 사용하기가

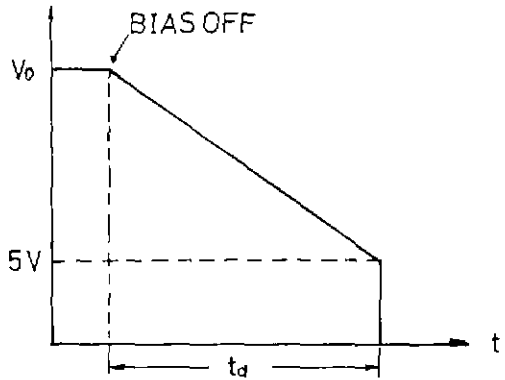


Fig. 1. Voltage discharging (time at HP4192A LF impedance analyzer.  $t_d = \{ (V_0 - 5) \times C_v \} / I_d(S)$ , where  $t_d$  is discharging time (S),  $V_0$  output voltage (V),  $C_v$  DUT's capacitance (F) and  $I_d$  discharge current (0.025 A).

어려운 단점이 있어 왔다. 특히, BaTiO<sub>3</sub>와 같은 유전체의 경우 온도에 따른 유전을 변화가 커서 DLTS에 의한 트랩의 검출이 거의 불가능하다. 이러한 문제점을 극복하기 위해 Okushi<sup>10)</sup> 등에 의해 개발된 방법이 ICTS법으로, 이는 DLTS 방법에서 온도를 변화시키던 것 대신에 일정한 온도에서 전압 바이어스를 일정시간 가하고, 그것을 끊은 후부터의 시간에 따른 용량의 변화를 측정하는 방법이다<sup>11-16)</sup> 이 방법의 최대의 장점은 트랩의 시상수가 큰 산화물 다결정체에 적용할 수 있으며, 기존의 포획 에너지의 측정이 매우 어렵던 BaTiO<sub>3</sub>계 다결정체에 적용할 수 있다는 점이다

ICTS의 구성을 위해 HP4192A LF Impedance Analyzer 및 개인용 컴퓨터를 사용하였다. ICTS의 측정은 -30V의 DC 바이어스를 30초 동안 가한 후, 바이어스를 끊고 시간의 함수로서 순간 capacitance 값 C(t)를 측정하였다. C(t) 측정시의 주파수는 1MHz로 하였다. 이때 인가전압은 HP4192A LF Impedance Analyzer에 내장되어 있는 자체 전압을 사용하였다. 그런데 전압을 인가한 후, 이 전압을 해제할 때 곧바로 0V로 떨어지지 않고 5V까지는 방전하는 데 시간이 걸리게 된다(Fig. 1). 본 실험에 사용한 시편의 경우 1MHz에서의 용량이 nF 수준에 있으므로 방전에 걸리는 시간이 최대 10<sup>-6</sup>sec 정도이다. 따라서 따로 펄스제너레이터를 사용하지 않고도 HP4192A의 자체 인가전압만 가지고도 효과적으로 전압을 인가할 수 있었다. 실험장치의 개략적인 개략을 보면 Fig. 2와 같다. 측정시 측정선에 의한 stray capacitance를 제거하기 위해 Kelvin-Method를 이용하여 측정

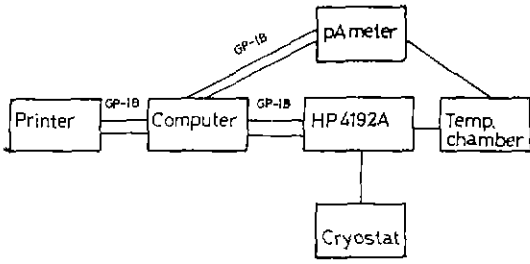


Fig. 2. Schematics of ICTS measuring apparatus.

선을 shielding하였다.

C(t)로부터 ICTS 신호값인 S(t)를 계산하기 위하여 측정된 C(t)를 polynomial fitting하였다. 온도는 마이크로 프로세서를 이용하여 0.1°C 이내의 오차로 제어하였다. 저온 부분은 드라이아이스를 냉매로 하는 cryostat을 이용하였다.

ICTS 신호 S(t)는 기본적으로 용량변화의 미분함으로 표현될 수 있으며, 이는 트랩준위가 입내준위인가, 입계 준위인가에 따라 아래와 같이 표현된다<sup>10)</sup>.

$$S(t) = t \frac{df(t)}{dt} = \frac{df(t)}{d(\ln t)} \quad (1)$$

여기서,

$$f(t) = C^2(t) - C^2(\infty) \quad \text{입내 준위의 경우} \quad (2)$$

$$f(t) = \frac{1}{C(t)} - \frac{1}{C(\infty)} \quad \text{입계 준위의 경우} \quad (3)$$

그리고, f(t)는 다음 식에 따라

$$f(t) = \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \quad (4)$$

로 표현되며, 여기서 τ는 트랩준위에서의 전자의 열방출에 따른 시상수로 방출속도(e<sub>n</sub>)의 역수이다. 식 (1)에서 (4)의 관계로부터 S(t)는 τ=t에서 최저치 혹은 최대치를 갖는다. 방출속도는

$$e_n = N_c a_n v_{th} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad (5)$$

이며, N<sub>c</sub>는 전도대에서의 유효상태밀도이고, a<sub>n</sub>은 포획 단면적, v<sub>th</sub>는 열적 속도, E<sub>t</sub>는 전도대 아래로의 트랩에너지 준위, k는 볼츠만 상수, T는 절대 온도이다. N<sub>c</sub>가 T<sup>3/2</sup>에 비례하고, v<sub>th</sub>가 T<sup>1/2</sup>에 비례하기 때문에 트랩활성화 에너지는 ln(τT<sup>3</sup>)와 1/T의 아레니우스 관계도에서의 기울기로부터 유도된다. 즉, 등온 조건하에서 순간 용량의

변화를 측정하여, 이로부터 S(t) 스펙트럼을 구하고 이를 온도에 따라 측정하면 트랩 준위가 구해진다.

### 2.3. 측정 및 데이터 해석

BaTiO<sub>3</sub>계 재료의 경우에는 온도에 따라 상전이가 일어나고 유전율이 다양하게 변화하는 특성이 있어, 비아레니우스 영역에서 ICTS 피크를 검출하기가 어렵다. 따라서, 본 연구에서는 상전이가 일어나지 않는 온도영역에서 측정을 행하였다.

PTCR 재료의 경우 ICTS 측정이 이루어지는 고주파 영역에서의 인덕턴스 문제 때문에 전기 저항값이 높지 않은 시료에서는 순간용량값의 측정시 잡음이 매우 커져 C(t)값을 일의적으로 해석하기가 어렵다. 따라서, 측정용 시편으로는 저항값이 가급적 큰 시료를 사용하였으며, 저항을 높이기 위해 MnO<sub>2</sub>를 doping하였고 긴 산화성 열처리 조건을 잡았다.

## 3. 결 과

### 3.1. 계면준위와 입내준위

Fig. 3(A)는 ZnO[ZBCM계] 바리스터에 대한 순간용량치의 변화를 보여주는 것으로서 -30 V의 바이어스를 30초간 걸어주고 바이어스를 끊은 직후부터의 시간에 따른 변화와 -30 V의 바이어스를 걸어 주면서 시간에 따라서 포화될 때까지의 용량변화이다. Fig. 3(A)의 경우 시편의 양쪽에 걸린 바이어스의 존재 유무에 따라서 시편의 순간용량치의 시간변화가 반대의 경향을 보이고 있으며, 이는 순간용량의 변화가 계면 트랩의 존재에 기인함을 의미한다. 한편, Fig. 3(B)는 BaTiO<sub>3</sub> 유전체에 대해 20°C에서의 같은 실험 결과를 보여주고 있다. 이 경우는 C(t)의 변화가 걸어진 바이어스의 유무에 관계 없이 같은 경향을 보여주고 있다. 즉, BaTiO<sub>3</sub>는 상온 영역에서 bulk 트랩, 즉 입내 준위가 주된 트랩임을 알 수 있다.

Fig. 4는 ZBCM 계 바리스터의 입계 계면 부근에서의 포텐셜 에너지의 모식도를 보여주고 있다. 이를 보면 (A)는 바이어스가 걸리지 않은 경우로서 좌우의 공핍층 두께가 같고, (B)는 -30 V의 역바이어스가 걸린 경우로서 우측의 공핍층은 늘어나고, 좌측의 공핍층은 줄어들어 있음을 알 수 있다. 여기서 E<sub>c</sub>, E<sub>F</sub>, E<sub>T</sub>의 각각은 전도대의 끝, 페르미 준위, 트랩에너지 준위 등을 가리킨다. ZnO는 밴드갭이 약 3 eV인 n형 반도체로서 전도대 끝의 바로 밑에 낮은 에너지 준위(shallow level, Z<sub>n</sub>, 약 0.05 eV 정도)가 존재하고 그 밑에 깊은 에너지 준위

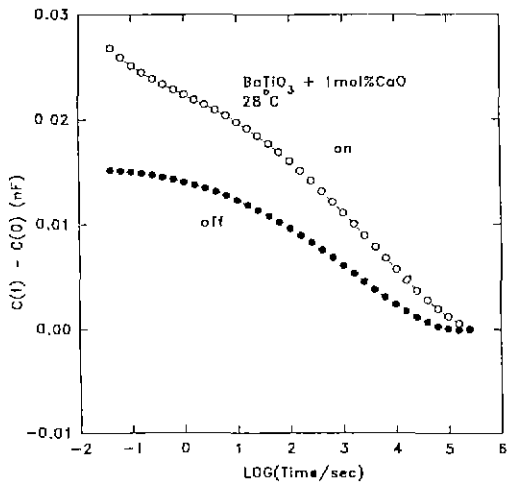
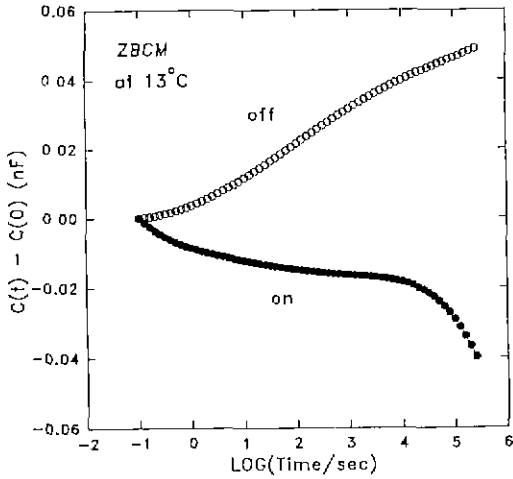


Fig. 3. Bias dependence of transient capacitance  $C(t)$  for ZBCM sample (A) and  $BaTiO_3$  (B), indicating the existence of grain boundary traps (A) and bulk traps (B), respectively.

(deep level, 0.2~1 eV)가 존재하게 된다.

3.2. ICTS 스펙트럼  $S(t)$  특성

Fig. 5는 ZBCM계에 대한  $-40^\circ C \sim 60^\circ C$ 의 온도범위에서의 ICTS 스펙트럼  $S(t)$ 의 변화를 보여주고 있다.

식 (3)은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$f(t) = \frac{1}{C(t)} - \frac{1}{C(\infty)} = \frac{(N_s(t) - N_{s0})}{\epsilon N_D} \quad (6)$$

여기서  $\epsilon$ 는 시료의 유전율이고,  $N_D$ 는 도너 농도,  $N_s(t)$ 는 입계 계면 상태에서의 순간적인 과도 전자밀도이다. 한

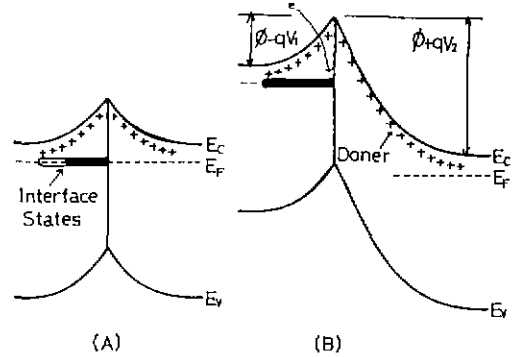


Fig. 4. Potential energy diagram for emission and capturing of electrons in grain boundary interface level.

편,  $N_s(t)$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$N_s(t) = N_s^0 \exp(-e_n t) + N_{s0} \quad (7)$$

여기서  $e_n$ 은 전자의 방출 속도이고,  $N_s^0 + N_{s0}$ 는  $t=0$ 일 때의 밀도이다. 한편  $S(t)$ 는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$S(t) = t \frac{df(t)}{dt} = -\frac{N_s^0}{\epsilon N_D} \frac{t}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (8)$$

여기서  $\tau$ 는 계면으로부터의 전자의 방출에 대한 시상수이고  $\tau = 1/e_n$ 로 표시된다. 즉,  $S(t)$ 에 관한 정보는 입계 계면에서의 상태밀도( $N_s^0$ ), 도너 농도  $N_D$ , 방출속도  $e_n$ 에 관한 정보를 포함하게 된다. 이 경우  $S(t)$ 는  $t=\tau$ 일 때 최대값을 갖게 된다.

3-3. 계면 준위 모델

n형 반도체 세라믹스에서 전기적으로 활성상태에 놓여 있는 입계는 전자에 관해 억셉터적(acceptor-like)인 성질을 가진다. 따라서, 평형상태에서 입계에 머무르는 전자는 입계의 양쪽에 공핍층을 형성시키게 된다. 다결정 세라믹스의 입계 계면에 형성되는 다수 전하장벽과 관련된 용량  $C$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$C = \frac{qN_D\epsilon_s}{|Q_{ss}|} S \quad (9)$$

여기서  $q$ 는 전자의 하전량,  $N_D$ 는 도너의 농도,  $\epsilon_s$ 는 유전율,  $S$ 는 입계의 면적이고  $Q_{ss}$ 는 전하장벽에 갇힌 하전량이다. 여기서  $C$ 값의 크기는 입계의 전하상태에 의존하게 된다.

Fig. 4는 전압 인가시의 입계 장벽의 모양으로 전압을

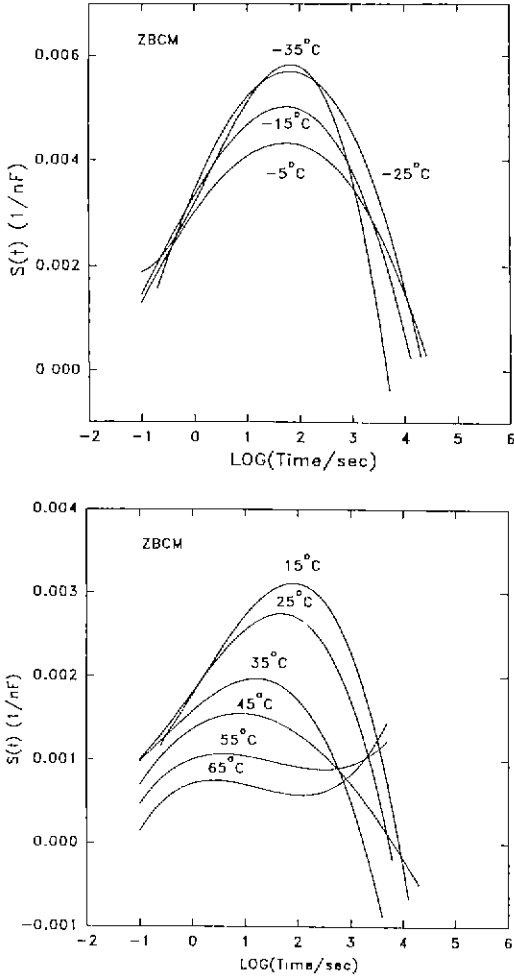


Fig. 5.  $S(t)$  curves which are measured at  $-40^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$  for the ZBCM samples.

절면 positive한 역바이어스쪽의 입자 속으로 공핍층이 상당히 넓어진다 반면 negative한 쪽의 입자 속으로는 공핍층이 약간 좁아진다. 즉, 인가된 전압이 역바이어스 쪽의 공핍층에 나타남을 의미한다 여기서  $\phi$ 는 전위 장벽의 높이이고,  $-qV_1$ 과  $qV_2$ 는 각각 전압 인가에 따른 순방향측 및 역방향측에서의 전도대의 변화량이 된다. 한편, 인가전압이 평형 페르미 준위 위의 대부분의 유효상태밀도를 채울 만큼 크다면 과잉전하가 입계 준위로 주입되어 입계 준위에 포획된다. 이 때 순바이어스 측의 공핍층의 용량은 거의 일정하며 그 값은 바이어스가 채도 상태인 입계의 용량치  $C_0$ 의 두배인  $2C_0$ 가 된다. 그리고 두개의 직렬 캐패시터의 합은

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_R} + \frac{1}{C_i} \tag{10}$$

로 주어진다. 따라서 역바이어스 측의 공핍층의 용량은

$$\left[ \frac{1}{C} - \frac{1}{2C_0} \right]^{-1} \tag{11}$$

이 된다. 이 상태에서 인가 전압을 제거하여 0V로 하면, 평형상태의 페르미 준위 위에 포획된 전자들이 다시 평형상태로 돌아가기 위해 열방출되며 역바이어스 측의 공핍층은 커진 상태에서 원래의 상태로 좁아지는데, 이 과정에서 용량은 낮은 값에서 전압을 인가하기 전의 원래의 값으로 시간에 따라서 서서히 증가하게 된다.

Fig. 4의 2중 Shottky 장벽 모델로부터 Poisson 방정식을 풀면 공핍층 폭을 간단히 계산해 낼 수 있다. 전압을 인가하지 않은 정상상태의 공핍층의 전하를  $Q_{sc}(\infty)$ , 계면 주위에 포획된 전자에 의한 전하를  $Q_{ss}(\infty)$ , 공핍층의 두께를  $X_d(\infty) (= X_{d0})$ 로 하면 입계 한 층의 포획준위에 포획되는 전하  $Q_{sc}(\infty)$ 는 전하 중성의 원리에 따라 공핍층과 도너밀도  $N_D$ 에 의해 결정되고 식 (4)처럼 표현된다. 여기서 도너밀도는 입계 근방에 균일하게 분포되어 있다고 가정한다.

$$Q_{sc}(\infty) = q \int_0^{\lambda_{d0}} N_D dx = qAN_D X_{d0} \tag{12}$$

$Q_{ss}(\infty)$ 는 양면의 입내 준위에 포획된 것이기 때문에

$$Q_{ss}(\infty) = 2Q_{sc}(\infty) = 2qAN_D X_{d0} \tag{13}$$

로 표시된다. 여기서  $N_D$ 는 공핍층 중의 정이온화된 도너의 밀도이고, A는 접합 면적이다. 공핍층의 폭  $X_{d0}$ 는 Poisson 방정식을 풀면

$$X_{d0} = \sqrt{\frac{2\epsilon\phi}{qN_D}} \tag{14}$$

바이어스가 걸리는 동안의 입계면 좌우의 공핍층 두께의 변화는 다음과 같다.

$$X_{d1} = \sqrt{\frac{2\epsilon(\phi - qV_F)}{qN_D}} \tag{15}$$

$$X_{d2} = \sqrt{\frac{2\epsilon(\phi - qV_R)}{qN_D}} \tag{16}$$

여기서  $X_{d1}$ ,  $X_{d2}$ 는 2중 Shottky 장벽의 순방향측, 역방향측의 공핍층 폭.  $\phi$ 는 장벽의 높이,  $qV_F$ ,  $qV_R$ 은 전압

인가에 따른 순방향측 및 역방향측의 전도대의 변화량을 나타낸다.

이처럼 2중 Shottky 장벽이 만드는 공핍층 용량  $C(\infty)$  는 두 개의 공핍층 용량이 직렬로 연결되어 있다고 생각하여

$$\frac{1}{C(\infty)} = 2 \frac{X_{d0}}{\epsilon} \quad (17)$$

$$\frac{1}{C(\infty)} = \frac{2}{\epsilon} \frac{Q_{ss}(\infty)}{2qAN_D} = \frac{Q_{ss}(\infty)}{q\epsilon AN_D} \quad (18)$$

전압 인가 후의 시간  $t$ 에 있어서의 순바이어스 측의 공핍층 폭을  $X_{d1}$ , 공간전하 밀도를  $Q_{sc1}(t)$ , 역바이어스 측의 공핍층 폭을  $X_{d2}$ , 공간전하 밀도를  $Q_{sc2}(t)$ 라 한다면,  $Q_{sc1}(t)$ ,  $Q_{sc2}(t)$ 는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} Q_{sc1}(t) &= qAN_D X_{d1}(t) \\ Q_{sc2}(t) &= qAN_D X_{d2}(t) \end{aligned} \quad (19)$$

또한  $Q_{ss}(t)$ 는

$$\begin{aligned} Q_{ss}(t) &= Q_{sc1}(t) + Q_{sc2}(t) \\ &= q\epsilon AN_D \left\{ \frac{X_{d1}(t)}{\epsilon} + \frac{X_{d2}(t)}{\epsilon} \right\} \\ &= q\epsilon AN_D \frac{1}{C(t)} \end{aligned} \quad (20)$$

가 된다. 그러므로 전하의 변화량은

$$\frac{1}{C(t)} - \frac{1}{C(\infty)} = \frac{1}{q\epsilon AN_D} (Q_{ss}(t) - Q_{ss}(\infty)) \quad (21)$$

또한 전하변화량은 금지대의 윗부분에서  $e_n(E) \gg e_p(E)$ 로 되기 때문에 다음과 같이 주어진다.

$$Q_{ss}(t) - Q_{ss}(\infty) = -qA \int_{E_v}^{E_c} N_{ss}(E)g(E) \exp[-e_n(E)t]dE \quad (22)$$

여기서  $N_{ss}(E)$ 는 에너지  $E$ 에서의 계면전하밀도,  $E_c$ 는 전도대의 하단,  $E_v$ 는 가전자대의 상단,  $g(E)$ 는  $V_p = V$ 와  $V_p = 0$ 일 때의 계면준위의 전자점유율의 차이, 즉 준위의 응답하는 부분이다. 만약 모든 전자가 응답한다면  $g(E) = 1$ 이다.

$e_n(E)$ 은 에너지  $E$ 에 있어서의 전자의 방출속도로서 식 (23)으로 나타내어진다.

$$e_n(E) = N_c \sigma_n(E) v_{th} g^{-1} \exp\left[\frac{E - E_c}{kT}\right] \quad (23)$$

여기서  $N_c$ 는 전도대의 유효상태밀도,  $\sigma_n(E)$ 은 에너지  $E$ 에서의 전자의 포획단면적,  $v_{th}$ 는 전자의 열속도,  $k$ 는 볼츠만 상수,  $T$ 는 절대온도,  $g$ 는 축퇴도이다. 식 (20)은 용량의 시간변화  $C(t)$ 의 경우에 대해 성립하기 때문에

$$f(t) = -\left\{ \frac{1}{C(t)} - \frac{1}{C(\infty)} \right\} = -\frac{Q_{ss}(t) - Q_{ss}(\infty)}{q\epsilon_s N_D A} \quad (24)$$

이 얻어진다. 여기서 함수  $f(t)$ 는 역바이어스 측의 용량 변화를 의미한다. 식 (22)로부터  $f(t)$ 는 지수함수적으로 시간변화 함을 알 수 있기 때문에 ICTS 법의 시험함수로 적용할 수 있다. 이 경우 ICTS 신호는  $f(t)$  함수의 시간 미분항으로 표시되므로 다음과 같이 나타낸다.

$$\begin{aligned} S(t) &= t \frac{df(t)}{dt} = \frac{1}{eN_D A} \\ &\int_{E_c}^{E_n} N_{ss}^*(E)g(E)e_n(E)t \exp[-e_n(E)t]dE \end{aligned} \quad (25)$$

$$N_{ss}^*(E) = N_{ss}(E)\delta(E - E_m) \quad (26)$$

단,  $\delta(E - E_m)$ 은 델타함수이다. 식 (26)을 써서 식 (25)를 적분하면

$$S(t) = \frac{N_{ss}^*(E_m)}{eD_D A} e_n(E)t \cdot \exp[-e_n(E)t] \quad (27)$$

로 된다.

### 3.4. 입내 준위 모델

입내 포획준위에 대한 ICTS 신호는 Schottky 접합이나 p-n 접합에 대한 이론이 그대로 적용될 수 있다<sup>10,11</sup>). ZnO 바리스터에 바이어스를 인가한 경우의 역바이어스측의 전위장벽을 보면 직류 바이어스 전압  $V$ 를 인가한 상태에서의 공핍층의 용량  $C(\infty)$ 는

$$C^2(\infty) = \frac{q\epsilon AN_D(\infty)}{2(\phi + V)} \quad (28)$$

전압 펄스를 가한 후  $t$ 초 후의 공핍층 용량  $C(t)$ 는

$$C^2(t) = \frac{q\epsilon AN_D(t)}{2(\phi + V)} \quad (29)$$

이온화된 준위밀도 변화  $\Delta N_D(t) = N_D(t) - N_D(\infty)$ 는  $e_n(E) \gg e_p(E)$ 가 된다면,

$$\Delta N_D(t) = \int_{E_v}^{E_c} [F_0(E) - F_1(E)]g(E)\exp[-(e_n + e_p)t]dE \quad (30)$$

로 표시된다. 여기서  $F_0(E)$ 와  $F_t(E)$ 는 각각 시간  $t=0$ 과  $t=\infty$ 에서의 전자에 의한 준위의 점유율이다. 전압 펄스의 경우  $F_0(E)$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$F_0(E) = \frac{nC_n(E)}{nC_n(E) + pC_p(E)} \quad (31)$$

여기서  $n$  혹은  $p$ 는 공핍층 안으로 도입된 전자 및 정공의 농도이고,  $C_n$  또는  $C_p$ 는 포획율이다.  $F_t(E)$ 는 다음의 방출속도에 의해 결정된다.

$$F_t(E) = \frac{e_p(E)}{e_n(E) + e_p(E)} \quad (32)$$

어떤 에너지 준위  $E$ 에 대한 전자의 포획과 방출속도는 다음과 같은 식으로 연관지어질 수 있다.

$$e_n(E) = C_n(E)N_c \frac{E - E_c}{kT} = v \exp\left\{\frac{E - E_c}{kT}\right\} \quad (33)$$

여기서  $v$ 는 준위에서의 전자의 탈출확률이다. 한편, 다수 캐리어 주입시의 ICTS 신호를 생각해 보면 이 경우  $n \gg p$ 이기 때문에 모든 포획준위에 대하여  $F_0(E) \approx 1$ 이라고 생각할 수 있다. 따라서

$$\begin{aligned} f(t) &= C^2(t) - C^2(\infty) \\ &= B \int_{E_v}^{E_c} g(E) \frac{e_n(E)}{e_n(E) + e_p(E)} \exp[-(e_n(E) + e_p(E))t] dE \end{aligned} \quad (34)$$

여기서  $B$ 는  $\frac{q\phi}{2(\phi + V)}$ 이다. ICTS 신호를  $\frac{df(t)}{dt}$ 로 정의하면

$$\begin{aligned} S(t) &= t \frac{df(t)}{dt} \\ &= -B \int_{E_v}^{E_c} tg(E) e_n(E) \exp[-(e_n(E) + e_p(E))t] dE \end{aligned} \quad (35)$$

이다. 만일 전자 포획준위에 대해  $e_n(E) \gg e_p(E)$ 를 가정하면 위의 식은 간단하게 다음과 같이 된다.

$$t \frac{df(t)}{dt} = -B \int_{E_v}^{E_c} tg(E) D(E, t) dE \quad (36)$$

여기서  $D(E, t) = e_n(E)t \cdot \exp[-e_n(E)t]$ 이다.  $D(E, t)$  함수는  $e_n(E)t=1$ 에서 최대값을 가지며 델타 함수를 사용하여 다음과 같이 근사될 수 있다.

$$D(E, t) = kT \delta(E - E_m) \quad (37)$$

여기서  $E_m$ 은  $e_n(E_m)t_m=1$ 일 때  $D(E, t)$ 가 최대가 되는 에너지이다.  $E_m$ 과  $t_m$ 과의 관계식은 다음과 같다.

$$E_c - E_m = kT \ln(vt_m) \quad (38)$$

### 4. 고 찰

Fig. 5의  $S(t)$  변화에서 보면 정점에 해당하는 시상수 값이 온도의 증가에 따라서 감소하고 있음을 보여주고 있다. 이는 온도가 오를수록 트랩이 열활성화하기 때문이며, 여기서 정점에서의  $S(t)$ 값은 바로 해당하는 트랩의 밀도치에 대응하게 된다.  $S(t)$ 의 극값 또한 온도의 증가에 따라서 감소하고 있음을 보여주고 있어 이는 온도가 증가하면 계면 트랩의 밀도가 감소함을 의미한다. 시상수-온도값으로부터 아레니우스 관계식을 그리면 Fig. 6과 같이 된다. 이 그림의 기울기로부터 ZnO 바리스터인 ZBCM계 재료의 경우  $-0.67 \text{ eV}$  및  $-0.96 \text{ eV}$ 의 계면 준위가 존재함을 알 수 있다. 그리고 이는 깊은 에너지 준위로서 입계계면에 상당히 깊은 에너지 준위가 분포하고 있음을 알 수 있다. 이들 국재준위는 전도대 끝에서 밀도로 깊게 존재하는 준위로서 밴드갭이  $3 \text{ eV}$  정도인 점을 감안하면 이들 계면 준위는 입계 계면에서의 페르미 준위에 가깝게 붙어 있음을 알 수 있다. 그리고, 이들

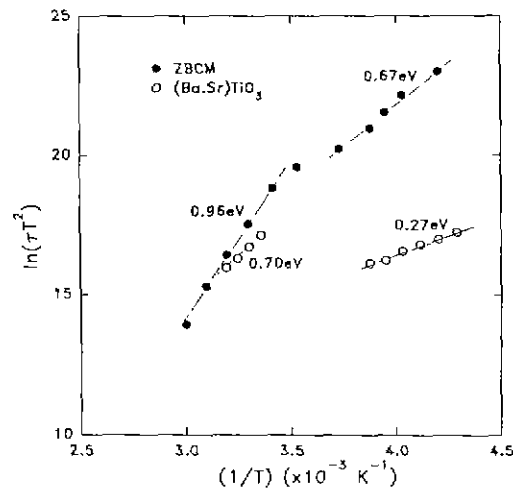


Fig. 6. The Arrhenius plot of  $\ln(\tau T^2)$  and  $1/T$  which are derived from Fig. 5. The time constant  $\tau$  is determined from the time at maximum  $S(t)$ . The slopes give the trap levels such as  $-0.96 \text{ eV}$  and  $-0.67 \text{ eV}$  in ZBCM system. The trap energies of  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ -based PTCR ceramics are shown as  $-0.27 \text{ eV}$  and  $-0.70 \text{ eV}$ .

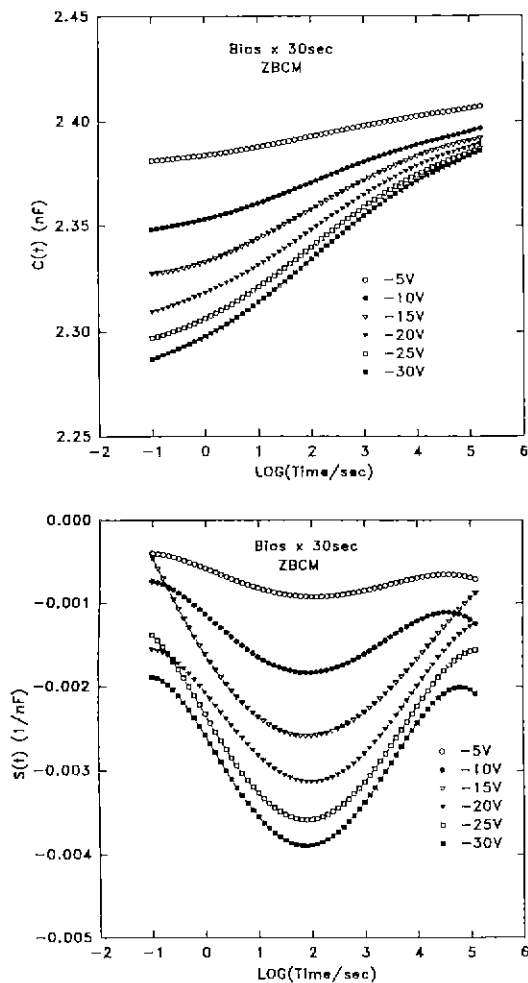


Fig. 7. C(t) (A) and S(t) (B) versus applied bias voltage for ZCBM sample at 10°C.

두 에너지 준위는 Fig. 5의 S(t) 스펙트럼이 모두-형으로서 억셉터형의 준위에 해당한다. 즉, 과도용량 C(t)의 변화가 시간의 증가에 따라서 증가하는 형태에 해당한다. 결국 ZBCM계의 바리스터는 저온(-40°C)에서도 상당히 깊은 억셉터형의 준위를 갖고 있음을 알 수 있다. 즉, 이는 바리스터 특성에 결정적 영향을 주는 입계 계면 준위가 낮은 온도에서 형성되어 있고, 이것이 바리스터 특성에 중요한 영향을 미치는 것으로 생각된다. 한편, Fig. 6에는 (Ba<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)TiO<sub>3</sub>계 PTCR 세라믹스에 대한 에너지 준위가 함께 실려 있는데, 이는 전도대 끝에서 밑으로 -0.27 eV 및 -0.70 eV에 존재하는 준위이다. 이는 입계 계면 준위로서 PTCR 세라믹스의 계면 장벽에 입계 계면에 존재하는 깊은 에너지 준위가 큰 영향을

주고 있음을 알 수 있다.

Fig. 7은 ZBCM계 바리스터 시료에 대해 20°C에서 -5 V~-30 V의 자기 다른 바이어스를 30초 동안 걸어준 다음 바이어스를 끊은 후 시간에 따른 순간용량의 변화 C(t) (A)와 그에 대한 ICTS 스펙트럼인 S(t) (B)를 보여준다. S(t) 스펙트럼의 변화를 보면 바이어스 전압이 커질수록 피크 위치가 조금씩 장시간 측으로 움직이고 있다. 펄스 전압에 의해 계면준위에 전자가 주입되고 이때문에 입계 근방의 페르미 준위가 이동한다면 스펙트럼은 바이어스 전압의 증가에 따라서 단시간 측으로 이동하여야 한다. 따라서 Fig. 7(B)의 스펙트럼의 이동은 페르미 준위의 변화와 관계가 없는 것이다. 즉 페르미 준위는 상온 온도영역에서 측정된 -0.96 eV의 계면 트랩에 pinning되어 있음을 의미한다.

### 5. 결 론

ICTS 방법을 이용하여 산화물 세라믹스에서의 트랩을 평가해 본 결과 다음과 같은 결론에 도달하였다.

- (1) 비교적 단시간에 산화물에서의 트랩을 측정, 평가할 수 있었다.
- (2) HP4192A를 이용한 시스템 구성으로 시상수가 진 산화물의 트랩의 평가에 효과적이었다.
- (3) 강유전체의 트랩 평가에는 유전율의 변화가 매우 커서 DLTS법으로는 측정이 매우 어려우나 본 방법으로는 온도제어를 정밀하게 함에 따라서 정확한 에너지 준위를 결정할 수 있었다.
- (4) 입계 제어형 산화물 세라믹스의 특징인 입계에서의 트랩준위를 분리해 낼 수 있었다.

### REFERENCES

1. B. Kulwicki, "PTC Materials Technology, 1955-1980," pp. 138-54 in *Advances in Ceramics, Vol. 1, Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics*. Edited by L.M. Levinson and D.C. Hill, American Ceramic Society, Columbus, OH, (1981).
2. L.M. Levinson, "Advances in Varistor Technology," *American Ceramic Society Bulletin*, **68**(4), 866-68 (1989).
3. P.W. Haaijman, R.W. Dam, and H.A. Klassens, "Method of Preparation of Semiconducting Materials," Ger. Pat. No. 929350, June 1955.
4. W. Heywang, "Barium Titanate as Semiconductor with Blocking Layers," *Solid-State Electron.*, **3**(1), 51-58 (1961).
5. G.H. Jonker, "Some Aspects of Semiconducting Ba-



- rum Titanate," *Solid-State Electron.*, **7**, 895-903 (1964).
6. H.M. Al-Allak, A.W. Brinkman, G.J. Russel and J Woods, "The Effect Mn on the Positive Temperature Coefficient of Resistance Characteristics of Doner Doped BaTiO<sub>3</sub> Ceramics," *J. Appl Phys.*, **63**(9), 4530-4535 (1988).
  7. S. Tanaka, K. Takahashi, Y. Suzuki, C. Akita, N. Ohashi, H. Haneda and J. Tanaka, "Isothermal Capacitance Transient Spectroscopy of Grain Boundary Interface States in Beryllium Oxide-Doped Silicon Carbide Ceramics," *J. Am Ceram. Soc.*, **74**(10), 2675-2678 (1991).
  8. D.V. Lang, "Deep Level Transient Spectroscopy: A New Method to Charaterize Traps in Semiconductors," *J. Appl. Phys.*, **45**(7), 3023-3032 (1974).
  9. K. Tsuda and K. Mukae, "Characterization of the Interface States in ZnO Varistors by DLTS Method," *Nippon Seramikusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*, **97**(10), 1211-18 (1989).
  10. H. Okushi, "Localized States in Semiconductors studied by Isothermal Capacitance Transient Spectroscopy," *Electrochemical Laboratory Research Report No. 867*, 3-43 (1986).
  11. T. Maeda and M. Takata, "Detection and Charaterization of Trap Centers in ZnO Varistor by ICTS," *Nippon Seramikusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*, **97**(10), 1119-24 (1989).
  12. T. Maeda and M. Takata, "Relationship between Degradation Phenomenon and Trap Levels in a ZnO Varistor," *American Ceramic Society Bulletin*, **72**(5), 96-119 (1993).
  13. C. Akita, S. Tanaka and J. Tanaka, "Grain Boundaries of Electroceramics-Application of ICTS Technique," *New Ceramics*, (7), 49-58 (1993)
  14. E.H. Han, M.C. Kim and S.J. Park, "Evaluation of Deep Trap Levels in Manganese Doped PTCR Ceramics by Isothermal Capacitance Transient Spectroscopy," *J. Mat Sci. Lett.*, (1993).
  15. E.H. Han, "Evaluation of Grain Boundary Trap Levels in Mn-doped PTC Ceramics by ICTS," Ph.D. Thesis, Seoul National University, p. 39-53 (1992).
  16. M.C. Kim, S.H. Song and S.J. Park, "ICTS Study in Polycrystalline SnO<sub>2</sub> Ceramics," *J. Mat. Res.*, (1993).
  17. M.C. Kim, S.H. Hur and S.J. Park, "Grain Boundary Trap Levels in (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>-based PTCR Ceramics," *Ferroelectrics*, (1994)(will be published).
  18. K. Tsuda and K. Mukae, "Characterization of Interface States in ZnO Varistors using Isothermal Capacitance Transient Spectroscopy," *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**(10), 1239-1244 (1992).