

# 주파수 특성에 의한 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thermistor의 계면준위 해석

홍 형기, 강 의복, 김 봉희, 최 복길, 성 영권  
고려대학교 전기공학과

A Study on The Grain Boundary State of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Thermistor by Frequency Properties

H. K. Hong, H. B. Kang, B. H. Kim, B. G. Choi, Y. K. Sung  
Depart. of Electrical Engineering, Korea University

### ABSTRACT

The addition of titanium has come to produce an increase in the conductivity of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and has been shown NTC ( negative temperature coefficient ) characteristics. Titanium enters the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lattice substitutionally as Ti<sup>4+</sup>, thus producing an Fe<sup>2+</sup> and maintaining the average charge per cation at three. Thus the Fe<sup>2+</sup> acts as a donor center with respect to the surrounding Fe<sup>3+</sup> ions. The sintering temperature, compacting pressure and sintering time have an effect on the electrical properties. C-V and other properties have been measured on polycrystalline samples of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> containing small deviations from stoichiometry and small amounts of added Titanium. This measurement was made in the course of an investigation of the NTC mechanism in oxides whose cations have a partially filled d-level. C-V and frequency properties have been applied to the measurement of the trap barrier properties at the grain boundary. The double Schottky barrier at the grain boundary is the major cause of the NTC mechanism in NTC thermistor of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> containing N-type impurity.

### 1. 서론

오늘날 각종 센서 시스템에 활용되고 있는 반도체 세라믹스는 크게 나누어 결정립 자체의 성질을 이용한 것, 입계와 입자간 석출상의 성질을 이용한 것 및 세라믹스 표면의 성질을 이용한 것으로 분류할 수 있으나 범용 NTC thermistor는 주로 결정립 자체의 성질을 이용한 것으로 알려지고 있다. 1), 2), 3), 4), 5) 그런데 Ceramic NTC thermistor의 주성분인 미결정입자는 통상 1  $\mu$ m에서 수

십  $\mu$ m의 크기를 갖고 임의의 결정속 방향을 향하고 있으며 따라서 단결정과는 달리 반드시 입계가 존재하며 이러한 입계의 대소 또는 결정입자의 대소에 따라 소성체의 물리-화학적 성질 및 전기전도에 많은 영향을 주게된다. 따라서 우리는 이러한  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹내 입계의 NTC 특성에 대한 영향 여부를 C-V 등의 측정에 의해 실측한 바 입계에서 계면준위가 존재함이 확인되었고 2중 Schottky 입계 장벽이  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermistor의 NTC특성의 주역임을 확인하고자 한다.

### 2. 시료의 제작 및 측정

사용원료는  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 모재료로 하여 여기에 TiO<sub>2</sub>를 원하는 양 만큼 첨가하여 증류수를 넣어 혼합하였다. 다음에 전기 오븐에 150  $^{\circ}$ C 정도의 가열로 증류수를 날려보낸 다음 80 mesh의 sieve로 체거름하였다. 이때 원료의 입경은 1-20  $\mu$ m 정도였다. 그 다음에 800  $^{\circ}$ C 정도에서 2시간 동안 가소한 다음 분쇄를 하여 여기에 binder인 PVA(약 2 wt%)를 증류수에 완전히 녹인 다음 사용원료에 섞어서 granule를 만들어 1g씩 성형압력 300-2000 Kg/cm<sup>2</sup>으로 disk 모양으로 성형시켜 이것을 1000-1400  $^{\circ}$ C 소결온도로 5분에서 3시간 동안 소결하였다. 그 결과 대부분의 시료 크기는 지름이 1.2-1.4 cm 이고 두께는 1.9-2.0 mm 정도이다. 이렇게 제작한 시료의 양면에 silver paste를 도포하고 680  $^{\circ}$ C 에서 10분 동안 가열하여 Ag 전극을 형성한 다음 리이드선을 붙여서 전기적 특성을 조사하였다. C-V 와 DLTS 측정은 Wafer analyzer(TYPE 170020)를 사용하여 온도에 따른 C-V 변화와 DLTS signal 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 정전용량 및 저항의 온도 의존성

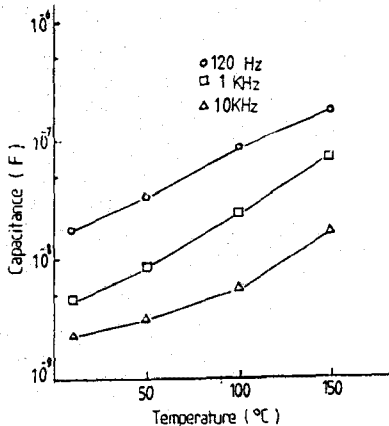


그림 1 정전용량의 온도 의존성

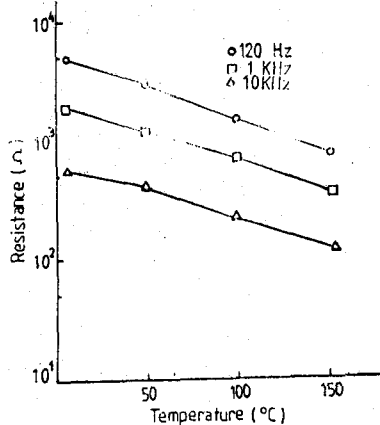


그림 2 저항의 온도 의존성

그림 1은 TiO<sub>2</sub> 1 mol %로 소결온도 1200°C, 성형압력 700 kg/cm<sup>2</sup> 및 소결시간 5 min.의 조건으로 소결한 시료의 정전용량을 나타낸 것이다. 그림에서 온도가 증가함에 따라 시료의 정전용량이 증가하는 양상을 보이고 있다. 이것은 온도가 증가하여 계면에 포획되어 있던 전자가 방출됨에 따라 2중 Schottky 장벽의 높이가 낮아지고 공핍층의 폭이 감소하여 계면에서의 정전용량이 증가하는 것으로 분석된다. 또한 계속해서 온도를 더욱 올리면 계면에 포획되어 있던 전자가 거의 전부가 방출되어 2중 Schottky 장벽의 높이가 많이 낮아지고 공핍층의 폭이 많이 좁아지므로 계면에서의 정전용량을 digital LCR meter로 측정할 수 없게 된다. 그림 2는 TiO<sub>2</sub> 1 mol %로 소결온도 1200 °C, 성형압력 700 kg/cm<sup>2</sup> 및 소결시간 1 시간의 조건으로 만든 시료에서 저항의 온도 의존성을 나타낸 것이다. 그림에서 온도가 증가함에 따라 시료의 저항값이 작아지는 양상을 보여주고 있다. 이것은 온도가 올라감에 따라 계면에 포획되어 있던 전자가 방출되어 전도대의

캐리어가 증가하므로 전도도  $\sigma = Na e \mu_n$ 의 식에서 Na의 값이 증가하므로 전도도가 증가하게 되어 저항값이 감소하는 것으로 추측되며 또 한편으로는 2중 Schottky 장벽의 높이가 낮아지고 공핍층의 폭이 감소하므로 thermionic emission, thermally assisted field emission 및 field emission이 증가하므로 전도도를 증가시켜 저항을 낮아지게 한다고 볼 수 있다.

3-2. 정전용량 및 저항의 주파수 의존성

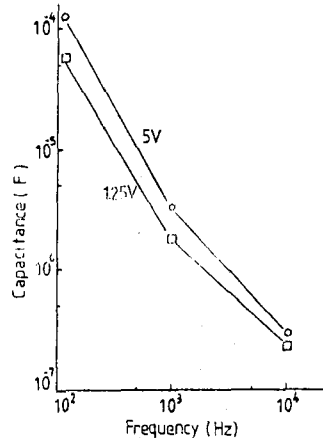


그림 3 정전용량의 주파수 의존성

그림 3은 TiO<sub>2</sub> 1 %로 소결온도 1200°C, 성형압력 700 kg/cm<sup>2</sup> 및 소결시간 3시간의 조건으로 만든 시료에서 정전용량의 주파수 의존성을 나타낸 것이다. 그림에서 주파수가 증가함에 따라 시료의 정전용량이 감소하는 양상을 보여주고 있다. 주파수가 높은 경우에는 2중 Schottky barrier에서 소신호 교류 전압의 변화에 비해서 계면에 포획된 전자의 방출속도가 느리기 때문에 그 소신호 변화에 포획된 전자가 대응할 수 없게 되어 공핍층의 폭에 많은 변화를 주지 못함으로 공핍층의 폭이 상대적으로 저주파에 비하여 크게 되어 정전용량이 작게 된다. 그러나 주파수가 낮은 경우에는 계면에 포획된 전자의 방출속도가 느리더라도 그 소신호 변화도 느리므로 그 변화에 전자가 대응하여 움직일 수 있어서 공핍층의 폭에 많은 변화를 주게 되어 공핍층의 폭을 줄이므로 고주파에 비하여 정전용량이 크게 된다. 그림 4는 TiO<sub>2</sub> 1 mol %로 소결온도 1200 °C, 성형압력 700 kg/cm<sup>2</sup> 및 소결시간 3 시간의 조건으로 만든 시료에서 저항의 주파수 의존성을 나타낸 것이다. 그림에서 주파수가 증가함에 따라 시료의 저항이 감소하는 양상을 보여 주고 있다. 이것은 위에서와 같이 포획된 전자의 방출 속도와 또한 관련이 있는 것으로 높은 주파수에 대응하여 포획된 전자가 이동할 수 없으므로 용량성 전류의 영향이 많아 저항성분이 감소하는 것으로

생각되고 주파수가 낮은 경우에는 반대로 포획된 전자가 소신호 변화에 대응할 수 있으므로 저항성분이 증가하는 것으로 분석된다.

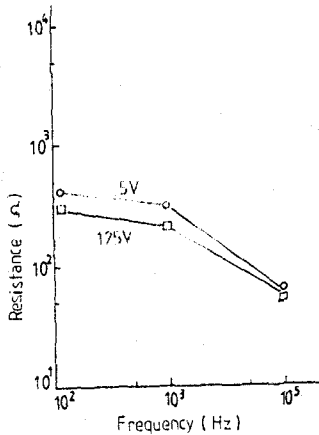


그림 4 저항의 주파수 의존성

3-3. 유전체 역률의 온도 및 주파수 의존성

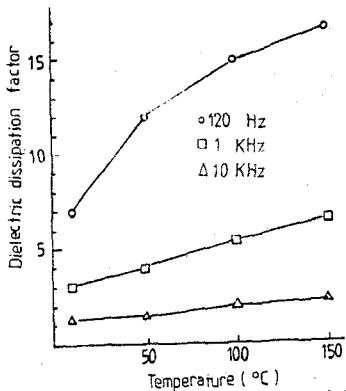


그림 5 유전체역률의 온도 및 주파수 의존성

그림 5는 TiO<sub>2</sub> 1 mol %로 소결온도 1200°C, 성형압력 700 kg/cm<sup>2</sup> 및 소결시간 1 시간의 조건으로 만든 시료에서 유전체역률 (dielectric dissipation factor)의 온도 및 주파수 의존성을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 온도와 주파수에 따른 유전체역률은 낮은 주파수에서 유전체역률이 크고 온도가 높을수록 또한 유전체역률이 큼을 알 수 있다. 진공 축전기에서는 교류 전압을 인가하면, 전압과 전류와의 위상차는 90° 이나 유전체를 포함한 경우에는 이 위상차는 반드시 90° 가 아니다. 이 때 변화는 위상각을 유전손실각 δ라 할 때 tan δ를 유전체역률이라 하는데 유전체 손실의 척도로서 사용된다. 전계와 동상인 전류는 유전체내에서 손실을 형성하는 성분으로 이 손실을 유전체손실이라 하고 그 내용은 도전전류에 의한 주울손과 분극시에 하전입자가 저항에 이겨나가 이동하기 때문인 에너지손실과의 합이다. 따라서 본 시료에 교류전압을 인가할 때 온도가 올라감에 따라 도전전류가

증가함으로써 계면에서 주울손실이 증가하여 유전체역률이 증가하고 주파수가 낮을 때 동상인 많은 전자가 계면에서 이동하므로 주울손실이 증가하여 유전체역률이 큰 것으로 분석된다.

3-4. C-V 특성

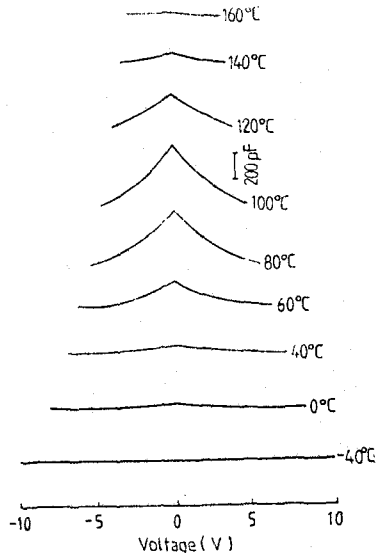


그림 6 C-V의 온도의존성

2중 Schottky barrier의 변화 양상을 살펴보기위해 1 MHz, 15 mV의 test signal을 갖는 Boonton 72B capacitance meter로 고주파 C-V 측정을 행하였다. TiO<sub>2</sub> 1 mol %로 소결온도 1200 °C, 성형압력 700 Kg/cm<sup>2</sup> 및 소결시간 1 시간의 조건으로 시료를 만들어 온도 변화에 따른 C-V 측정된 결과를 그림 6으로 나타내었다. 측정결과에서 시료에 전압을 인가했을 때 용량이 작아짐을 알수있고 전압인가에 의한 시료의 C-V 용량변화가 온도가 올라감에 따라 커진 후 다시 감소함을 알수있다. 또한 온도가 올라감에 따라 시료의 비저항 낮아지게 되어 전류가 많이 흐르게 되어 C-V 측정기계의 내부저항으로 인해 측정기계 자체의 전압 강하가 있으므로 시료에 걸리는 전압이 감소함을 온도에 따른 전압축의 변화로 알 수 있다. 시료에 전압을 인가하면 대부분의 인가전압이 reverse biased Schottky barrier에 걸리므로 공핍층의 폭이 커져서 용량이 작아지게 된다. 또한 계면준위의 상태밀도가 각 준위에 따라 다르므로 여기에 포획된 전자의 방출 속도가 온도가 올라감에 따라 달라지게 된다. 따라서 어느 온도에서 C-V 변화가 최대가 되고 그 온도를 지나면 C-V 변화가 서서히 감소하게 되는데 이것은 계면에 포획되어 있던 전자가 방출되어 2 중 Schottky 장벽이 낮아짐에 따라 인가전압으로 전자는 쉽게 장벽을 통과하게 되어 Schottky barrier에 걸리는 전압이 거의 없으므로 C-V 용량변화가

거의 없게 된다. TiO<sub>2</sub> 1 mol % 및 2 mol %로 소결온도 1200 °C, 성형압력 700 Kg/cm<sup>2</sup> 및 소결시간 3시간의 조건으로 시료를 만들어 온도에 따른 C-V 측정된 결과를 그림 7 및 그림 8로 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 시료에 전압을 인가했을 때 용량의 변화양상이 일정하지 않고 전압과 온도에 따라 작아지기도 하고 커지기도 하는 구간으로 나눌 수 있고 전압인가에 의한 시료의 용량변화가 온도가 올라감에 따라 커지다가 다시 감소함을 알 수 있다. 이것은 어느 온도이하에서는 시료에 전압을 인가했을 때 포획되어 있던 전자의 방출이 적어 계면 장벽의 높이가 많이 변하지 못하므로 대부분의 인가전압이 reverse biased Schottky barrier 에 걸려 공핍층의 폭이 커지므로 용량이 작아지나 어느 온도 이상에서는 thermally assisted emission 및 field emission 에 의해 계면에 포획되어 있던 전자가 직접 방출되어 reverse biased Schottky barrier 를 통과하게 되어 계면에 포획되어 있는 전자의 양이 전압의 인가로 감소하여 공핍층의 폭이 오히려 감소하므로 C-V 에서 용량이 증가하는 것으로 생각된다.

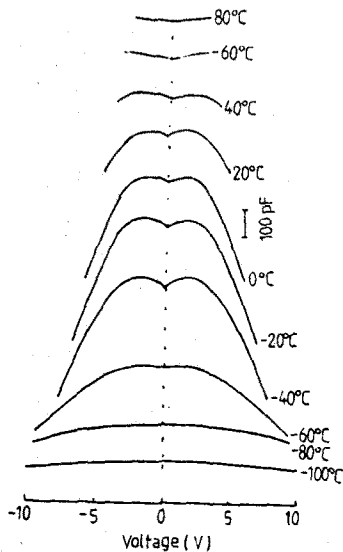


그림 7 C-V의 온도의존성

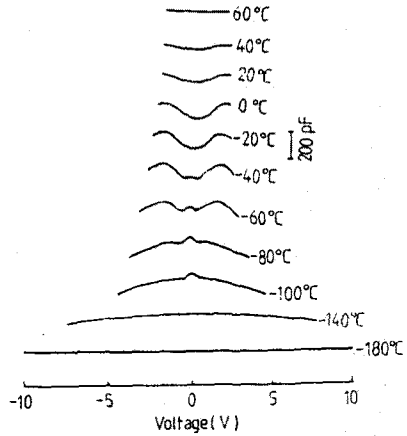


그림 8 C-V의 온도의존성

#### 4. 결론

이상의 모든 실험과 고찰을 통해  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermistor의 전기적 특성에 대해 다음과 같이 요약할 수 있다.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 많은 다른 산화물 특히 두드러지게 TiO<sub>2</sub>와 반응하여 Ilmenite구조인 Ti(IV)<sub>x</sub>Fe(III)<sub>2-2x</sub>Fe(II)<sub>x</sub>O<sub>3</sub>로 되어 Fe<sup>3+</sup>이온의 원자수를 Fe<sup>2+</sup>로 변화시켜 N-type 산화물 반도체를 만들게 되고 이 여분의 전자가 입계층의 깊은 계면준위에 포획되어 NTC 특성에 중요한 역할을 한다. C-V 등의 주파수 특성 실험 결과 입계에 깊은 계면준위가 있고 이 깊은 계면준위에 전자가 포획되어 2중 Schottky barrier를 형성함을 알 수 있었다. 결국, 온도 200°C 이하에서  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermistor의 NTC 특성은 주로 입계효과에 의해 일어남을 알 수 있다.

#### REFERENCES

- 1) F. J. Morin Phys. Rev. 78, 819 (1950)
- 2) F. J. Morin Phys. Rev. 83, 1005 (1951)
- 3) J. H. deBoer and E. J. W. Verwey, Proc. Phys. Soc.(London) 49,(extra part)(1937)
- 4) E. J. W. Verwey et al., Chemisch Weekblad 44,705 - 708 (1948)
- 5) T. F. W. Barth and E. Posnjak, Z. Krist 88, 265,271 (1934)