

## LiF(Mg, Cu, P) 단결정의 TSD 특성에 관한 연구

都是弘 · 金慶植 · 鄭仲鉉 · 張志元

釜山水産大學

(1990년 1월 31일 접수)

## Study on TSD Characteristics of LiF(Mg, Cu, P) Single Crystal

Sih-Hong DOH, Kung-Sik KIM, Jung-Hyun JEONG and Jee-Won CHANG

National Fisheries University of Pusan

(Received January 31, 1990)

The microscopic relaxation parameters for the single crystal were measured by using thermally stimulated depolarization (TSD). Initial rise method, various heating rate method and total glow peak method were used for the determination of the activation energy and Debye relaxation time from TSD glow curves.

Activation energy, pre-exponential factor and relaxation time for impurity-vacancy dipole reorientation were 0.55eV,  $1.97 \times 10^{-12}$  sec and 12.19sec in average, respectively. Dielectric dissipation factor for the crystal was calculated from the measured TSD glow curve, its value being about  $3 \times 10^{-2}$ .

## 서 론

TSD(thermally stimulated depolarization)는 처음에 열에 의해 방출되는 충전하량을 측정하기 위해 연구되었다<sup>1~2)</sup>. 또한 Driver와 Wrigth<sup>3)</sup>는 CdS에서 포획된 공간전하의 열여기를 연구하기 위하여 순방향 바이어스에서는 냉각하고, 역방향 바이어스에서는 가열하면서 전류를 측정하였다.

그러나 TSD전류에 의한 쌍극자 이완현상의 연구는 Bucci등<sup>4~5)</sup>이 소개하였으며, 이 전류를 ionic thermo-current(ITC)라 하였다. 또한 이들은 소극에 기인한 ITC를 열형광에 대한 방정식과 유사하게 기술할 수 있음을 증명하였다.

유전체에 하나 이상의 이완과정이 존재하면 Debye곡선이 둥글게 나타나므로 매개변수를 정확히 구할 수 없으며, 또한 실험방법이 매우 어렵다. 그러나 TSD에 의한 방법은 온도의존이완

현상을 완벽히 기술할 수 있으며, 단일 측정으로 유전체의 이완매개변수인 쌍극자 이완시간, 활성화 에너지등과 유전상수 및 유전손실을 구할 수 있다<sup>6~9)</sup>.

본 연구에서는 TH방법(travelling heater method)으로 진공속에서 성장된 LiF(Mg, Cu, P) 단결정의 TSD glow곡선을 측정하였다. 그리고 측정된 glow곡선을 초기상승법, 가열율법 및 전면적법으로 해석하여 미시적 이완매개변수인 pre-exponential인자, 이완시간 및 활성화 에너지와 유전손실등을 구하여 LiF(Mg, Cu, P)단결정의 물리적 성질을 규명하였다.

## 이 론

Bucci등<sup>5)</sup>은 TSD에 대한 해석을 간단히 하기 위하여 한가지 종류의 쌍극자만을 고려하였다.

그리고 이들의 상호작용을 무시하기 위하여 쌍극자 밀도가 매우 작으며 균질한 유전체로 가정하였다.

쌍극자의 이완시간  $\tau$ 는 온도의 함수로서

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (1)$$

이며, 여기서 E는 활성화 에너지,  $\tau_0$ 는 pre-exponential인자, k는 Boltzmann상수, T는 절대온도이다.

분극온도  $T_p$ 에서 유전체에 분극자기장  $E_p$ 를 인가하면  $kT_p \gg \mu E_p$ 일 때 포화분극도  $P_0$ 는 Langevin함수에 의하여 다음과 같이 주어진다.

$$P_0 = \mu^2 E_p N \alpha / kT_p \quad (2)$$

여기서  $\mu$ 는 쌍극자능률, N은 단위체적당 쌍극자 밀도,  $\alpha$ 는 기하학적 인자로서 결정구조에 의존하며  $\frac{1}{3}$ 이다. 쌍극자 사이의 상호작용을 무시할 경우, 가열하는 동안에 단위시간당 소극되는 쌍극자의 수는 배열되어 있는 쌍극자의 수에 비례한다. 그러므로 이 경우의 소극 차수 (depolarization kinetics)는 1차이며 다음과 같다.

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{p}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3)$$

소극에 기인된 전류밀도 J(t)는

$$J(t) = -\frac{dp}{dt} \quad (4)$$

이다. 유전체를 선형가열을  $\beta$ 로 가열할 경우 전류밀도 J(T)는

$$J(T) = \frac{N \mu^2 \alpha E_p}{kT_p \tau_0} \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \cdot \exp\left\{\left(-\frac{1}{\beta \tau_0} \frac{T}{T_0} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right)\right\} \quad (5)$$

이다. 여기서 식(2)를 고려하면 쌍극자밀도 N는

$$P_0 = \frac{N \mu^2 \alpha E_p}{kT_p} = \int_{T_0}^{\infty} J(T') dT' \quad (6)$$

에 의해 계산할 수 있으며, 이 적분값은 TSD곡선의 면적과 같다. 따라서 식(5)는 다음과 같이 쓸수 있다.

$$J(T) = P_0 \tau_0^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \cdot \exp\left\{\left(-\frac{1}{\beta \tau_0} \frac{T}{T_0} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right)\right\} \quad (7)$$

이 방정식은 1차 열형광 과정에 대한 식<sup>10)</sup>과 동일하다. 그러므로 쌍극자의 재배치에 기인한 TSD peak는 1차이며, 열형광에서 trap매개변수를 구하기 위해 사용한 방법들은 TSD에서 유전체의 이완매개변수를 구하는데에 사용할 수 있다.

식(7)의 T에 대한 도함수를 영으로 놓고, TSD전류가 최대로 되는 온도  $T_m$ 에 대한 조건을 구하면

$$kT_m^2 = \beta E \tau(T_m) = \beta E_0 \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) \quad (8)$$

이다.

## 1. 초기상승법 (initial rise method)

이 방법은 I-V쌍극자의 변화가 거의 없는 glow곡선상의 낮은 온도  $T \approx T_0$ 에서만 사용할 수 있으며,  $T \approx T_0$ 일때 식(7)에서

$$\exp\left\{-\frac{1}{\beta \tau_0} \frac{T}{T_0} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right\} \approx 1 \quad (9)$$

이므로, J(T)는

$$J(T) = P_0 \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

이 된다. 이 식의 양변에 대수를 취하면

$$\ln J(T) = \ln\left(\frac{P_0}{\tau_0}\right) - \frac{E}{kT} \quad (10)$$

이므로,  $\ln J(T)$ 를  $\frac{1}{T}$ 에 대하여 그린 직선의 기울기로부터 활성화 에너지를 구할 수 있다.

## 2. 가열율법 (various heating rate method)

가열율  $\beta$ 는 식(8)으로 부터

$$\beta = \frac{kT_m^2}{E \tau_0} \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) \quad (11)$$

이며, 여기서  $T_m^2 \exp(-E/kT_m)$ 이  $T_m$ 에 대해 증가

하는 함수이므로 가열율을 증가 시키면 glow곡선의 peak는 고온쪽으로 이동한다. 가열율이  $\beta_1, \beta_2$ 일 때 peak온도를 각각  $T_{m1}, T_{m2}$ 라 하면 활성화 에너지  $E$ 는

$$E = \frac{kT_{m1}T_{m2}}{T_{m1} - T_{m2}} \ln \left( \frac{\beta_1}{\beta_2} \left( \frac{T_{m2}}{T_{m1}} \right)^2 \right) \quad (12)$$

이다.

### 3. 전면적법(total glow peak method)

식(3)을 적분한 후 대수를 취하면

$$\ln \left( J / \int_T^{T_m} JdT \right) = \ln \left( \frac{1}{\beta \tau_0} \right) - \frac{E}{kT} \quad (13)$$

로 되고,  $T = T_0 + \beta t$ 이므로

$$\ln \left( J / \int_t^{t_0} Jdt \right) = \ln \left( \frac{1}{\tau_0} \right) - \frac{E}{kT} \quad (14)$$

이며, 이 식은 가열율  $\beta$ 에 무관하다. 또한 glow곡선 전체에 대해  $\ln \left( J / \int_T^{T_m} JdT \right)$ 를  $\frac{1}{T}$ 에 대해 그리면 직선이 되며, 이직선의 기울기와 절편으로부터 활성화에너지  $E$ 와 pre-exponential인자  $\tau_0$ 를 구할 수 있다.

## 재료 및 방법

### 1. 시편제작

LiF(Mg, Cu, P)단결정은 이동 전기로법 (travelling heater method)으로 성장시켰으며, 성장된 단결정의 크기는 지름 1.2m, 길이 2.3cm 이었다. 또한 X선 회절상과 etch-pit법으로 확인한 단결정의 구조는 면심입방구조 였으며, 격자상수는 4.03Å이었다<sup>11)</sup>.

TSD특성을 조사하기 위하여 시편절단기 (Microslice Automatic Slicing Machine, Cambridge Instruments)를 사용하여 단결정을 절단하고, 1200mesh SiC로 연마한 후 silver paste로 전극을 부착하였다.

### 2. 측정방법

Fig. 1은 TSD전류를 측정하기 위한 방법을

나타낸다. 전기장을 인가하기전 시료의 분극은 영이다. 분극온도  $T_p$ 에서 전기장  $E_p$ 를 인가하여 시료를 분극 시키면 분극이 일어나는 동안 분극전류는 급격히 증가하였다가 지수함수적으로 감소한다. 시료에 전기장  $E_p$ 를 인가한 상태에서 쌍극자 운동이 없어지는 온도  $T_0$ 까지 냉각시킨다. 다음에 TSD 소극전류를 측정하기 위하여 분극전기장을 제거하고, 전류계를 시편과 직렬로 연결한 후, 가열율  $\beta$ 로 시편을 가열하면서 전류계에 흐르는 전류를 온도(혹은 시간)의 함수로 측정한다.

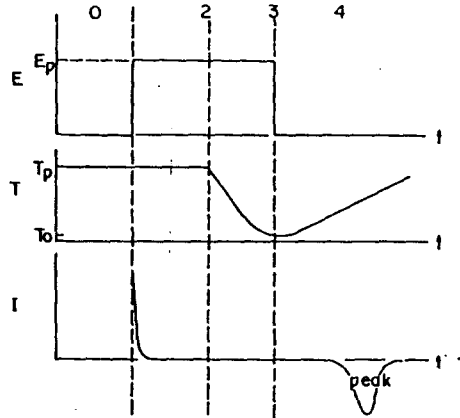


Fig.1. Process of TSD measurement.

본 실험에서 사용한 시료의 크기는 가로 5mm, 세로 4mm, 두께 0.94mm이었고, 분극온도  $T_p$ 는 270k,  $T_0$ 는 50k, 분극시간은 15분으로 하였다.

분극온도  $T_p$ 는 모든 쌍극자가 완전히 배열할 수 있도록 충분히 높아야 하지만 너무 높으면 공간전하에 의한 영향이 나타나므로 할로젠화 알칼리에 적당한 분극온도는 약 273k이다<sup>11)</sup>.

저온장치와 전류계는 Palm Beach Cryophysics Inc. Model 4025, CTI-Helix Model 22와 Keithley electrometer 610c를 사용하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 이완매개변수의 결정

Fig. 2는 시편에 분극전기장  $E_p$ 를 각각 0.5,

1.0 및 2.0kV/cm로 인가하고 동일한 선형가열을  $\beta=0.57k/S$ 로 측정된 TSD glow곡선이다. 이 glow곡선의 peak전류를 분극전기장에 대해 그리면 Fig. 3과 같이 peak전류는 분극전기장의 세기에 비례하였다.

LiF(Mg, Cu, P)단결정의 미시적 이완매개변수인 쌍극자 이완시간, pre-exponential인자 및 활성화 에너지를 구하기 위하여 시편에 1kV/cm의 전기장을 인가하고 초기상승법, 가열율법 및 전면적법을 사용하였다.

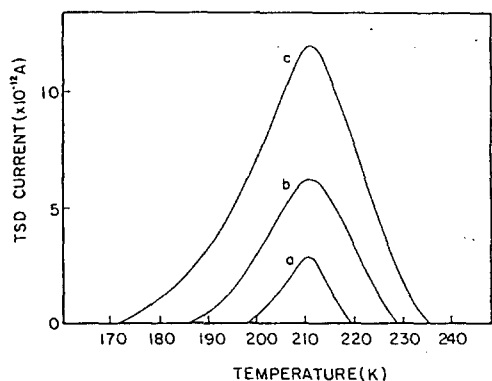


Fig.2. TSD glow curves of LiF(Mg, Cu, P) electric field of(a) 0.5kV/cm, (b) 1.0kV/cm, (C) 2.0kV/cm, for 15min.

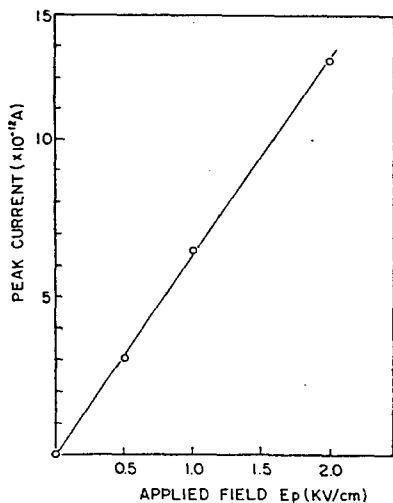


Fig.3. TSD peak current versus applied  $E_p$  for LiF(Mg, Cu, P)single crystal.

초기상승법으로 이완매개변수를 구하기 위하여 Fig. 2(b)에 식 (10)을 적용하여 최소자승법에 의해  $\ln i(T)$ 를  $\frac{1}{T}$ 에 대해 직선으로 fitting하면 Fig. 4와 같다. 이 직선의 기울기로 부터 구한 활성화에너지 E는 0.52eV 이었다. 또한  $T_m=211k$ ,  $\beta=0.57k/S$  및  $E=0.52eV$ 를 식(8)에 대입하여 구한 pre-exponential 인자  $\tau_0$ 는  $5.17 \times 10^{-12}$  S였으며, 이완시간  $\tau$ 는 식 (1)로 부터 12.98S 이었다.

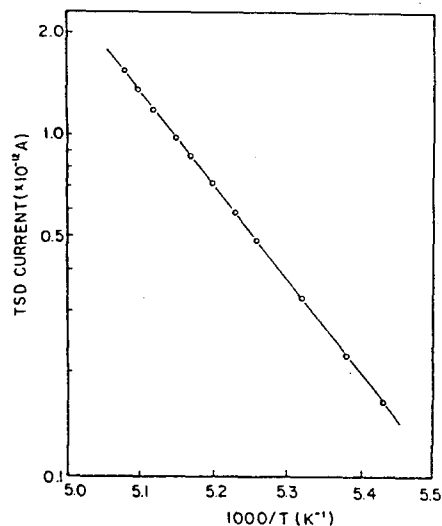


Fig.4. Initial rise plot of  $\ln i(T)$  versus  $\frac{1}{T}$ .

Fig. 5는 동일한 조건에서 선형가열을  $\beta$ 를 0.21k/S 및 0.57k/S로 하였을때 측정된 glow곡선이다. peak온도는 각각 205k와 211k였으며, 식 (12)로 부터 구한 활성화 에너지 E는 0.58eV이었다. pre-exponential인자  $\tau_0$ 와 이완시간  $\tau$ 는 식 (8)과 (1)로 부터 각각  $\tau_0=1.67 \times 10^{-13}$ S 및  $\tau=11.57$ S 이었다.

전면적법으로 이완매개변수를 구하기 위하여 Fig. 2(b)에서 온도가 200, 205, 210, 212, 215 및 218k일 때  $i dT$  값과 식(13)을 사용하여 최소자승법에 의해  $i / \int_T^{\infty} i dT$ 를  $\frac{1}{T}$ 에 대해 직선으로 fitting하면 Fig. 6과 같다.

이 직선의 기울기로 부터 구한 활성화 에너지

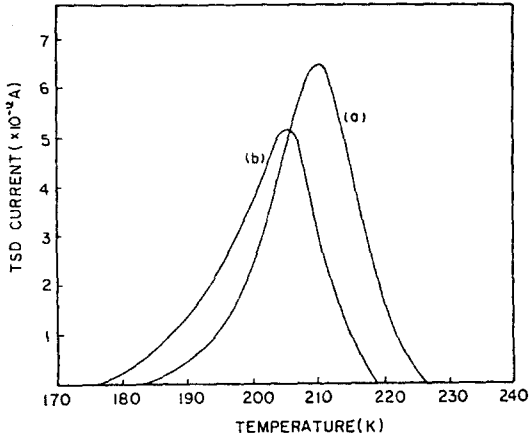


Fig. 5. TSD glow curves as function of heating rate (a)0.21k/S, (b)0.57k/S.

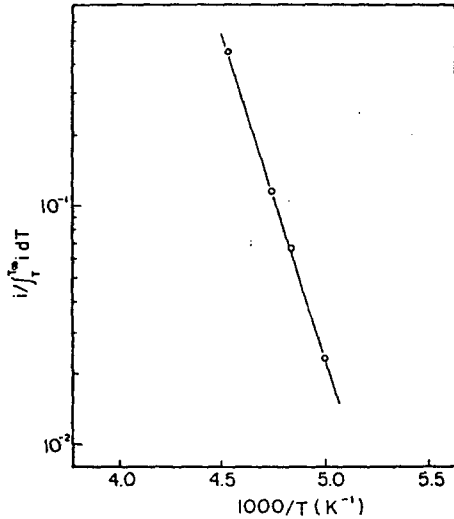


Fig. 6. Total glow peak plot of  $\ln(T) / \int_T^{T_\infty} \frac{i}{T} dt$  versus  $\frac{1}{T}$ .

E는 0.56V 이었고, 식 (8)과 (1)로부터 계산한 pre-exponential인자  $\tau_0$ 와 이완시간  $\tau$ 는 각각  $\tau_0 = 5.32 \times 10^{-13}S$ 와  $\tau = 12.02S$ 이었다.

위의 3가지 해석방법을 이용하여 glow곡선으로부터 구한 LiF(Mg, Cu, P)단결정의 미시적 이완매개변수를 요약하면 Table 1과 같으며, 이 값들은 잘 일치하였다.

Table 1. Values of the activation energy E(eV), Pre-exponential factor  $\tau_0$ (S) and relaxation time  $\tau$ (S) determined for LiF(Mg, Cu, P)

Method of analysis	E(eV)	$\tau_0$ (S)	$\tau$ (S)
Initial rise method	0.52	$5.17 \times 10^{-12}$	12.98
Various heating rate method	0.58	$1.67 \times 10^{-13}$	11.57
Total glow peak method	0.56	$5.32 \times 10^{-13}$	12.02
Average value	0.55	$1.97 \times 10^{-12}$	12.19

## 2. 유전손실

유전손실은 일반적으로 ac bridge를 사용하며 측정하지만 본 연구에서는 TSD glow곡선에서 구한 전기쌍극자의 이완시간과 분극전하량을 Debye방정식에 대입하여  $\tan\delta$ 를 구하였다.

Debye방정식을 분극전기장  $E_p$ , 분극온도  $T_p$ , 이완시간  $\tau$ , 기하학적 인자  $\alpha$ , 분극전하량  $q$ 로 표현하면 다음과 같다<sup>9)</sup>.

$$\epsilon_1'' = \frac{4\pi T_p}{AE_p T} \sum_{i=1}^n \frac{q_i \omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2}$$

$$(\epsilon' - \epsilon_\infty)_T = \frac{4\pi T_p}{AE_p T} \sum_{i=1}^n \frac{q_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (15)$$

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

시료에 전기장  $E_p$ 를  $1.17 \times 10^5 V/m$  인가하였을 때 TSD glow곡선의 면적으로부터 계산한 전하량  $g$ 는  $1.55 \times 10^{-2} (C/cm^3)$ 이었고, E 및  $\tau$ 는 Table 1과 같다. 그리고  $\epsilon_\infty$ 값은 근사적으로

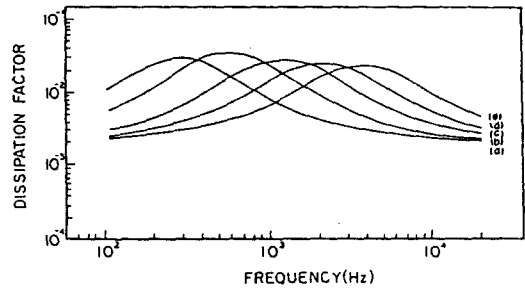


Fig. 7. Dielectric dissipation factor versus frequency for LiF(Mg, Cu, P) calculated from TSD measurements at temperature (a)300k, (b) 310k, (C)320k, (d)330k, (e)340k.

LiF의  $\epsilon_{\infty}$  값 1.96을 사용하였다. 시료의 온도가 300, 310, 320, 330 및 340K 일 때 식(1)과 (15)를 사용하여 구한  $\tan\delta$  값은 약  $3 \times 10^{-2}$  이었고, 각 온도에서의  $f_{\max}$  은 Fig. 7에서 보는 바와 같이 302 Hz에서 3.78kHz 사이 이었다. 이 값은 Grant와 Cameron<sup>2</sup>이 LiF:Mg 단결정 유전손실을 ac bridge로 측정 한 값과 거의 유사하였다.

## 결 론

LiF(Mg, Cu, P) 단결정의 미시적 이완매개변수와 유전손실등을 구하기 위하여 TSD glow곡선을 측정하고, 측정된 glow곡선을 초기상승법, 가열율법 및 전면적법으로 해석하였다.

쌍극자의 이완시간  $\tau$ , pre-exponential인자  $\tau_0$  및 활성화에너지 E는 각각 12.19S,  $1.97 \times 10^{-12}$ S 및 0.55eV 이었다. 또한 TSD glow곡선을 사용하여 온도영역 300k~340k 사이에서 구한 LiF(Mg, Cu, P) 단결정의  $\tan\delta$  값은 약  $3 \times 10^{-2}$  이었다.

## 참고문헌

- 1) Frei, H. and G. Groetzingr (1936): Uber das Freiwerden elektrischer Energie beim Aufschmelzen des Elektreten. Physik. Z., 37, 720.
- 2) Gross, B.(1949): On permanent charges in solid dielectrics II. J. Chem. Phys. 17, 866.
- 3) Driver, M. C. and T.G. Wright(1963): Thermal release of trapped space charge in solids. Proc. Phys. Soc., 81, 141.
- 4) Bucci, C. and R. Fieschi(1964): Ionic thermo-

conductivity method for investigation of polarization in insulators. Phus. Rev. Lett., 12, 16.

- 5) Bucci, C. Freschi, R. and G. Guidi(1966): Ionic thermocurrents in dielectrics. Phys Rev., 148, 816.
- 6) Simmons, J.G. and G.W. Taylor(1972): Dielectric relaxation currents in insulators. Phys Rev. B, 5, 553.
- 7) Unger, S. and M.M. Prelman(1972): Dipole Rrlaxation, Aggregation. and X-Ray Effects in KCl Doped with  $\text{Eu}^{++}$ ,  $\text{Yb}^{++}$ , or  $\text{Sm}^{++}$ . Phys. B, 6, 3973.
- 8) Moran, P.R.(1974): Study of thermally activated polarization effects in purified and magnesium-doped lithium fluoride. J. Appl Phys., 45, 2389.
- 9) Perlman, M.M. and S. Unger(1974): Dielectric measurements using alternating curenents and ionic thermocurrents. J. Appl. Phys., 45 2389.
- 10) Chen. R. and S.A. A. Winer(1970): Effects of varous heating rates on glow curves. J. Appl Phys., 41, 5227.
- 11) 도시홍 · 손용기 · 김재숙 · 김도성 · 강영호 · 이동명(1989) : LiF(Mg, Cu, P) 단결정의 성장 및 열형광특성. 새물리, 29, 177.
- 12) Grant, R. M., and J.R. Cameron(1966): Effects of Pre-Irradiation Annealing on the thermoluminescence and Dielectric Loss of LiF; Mg. J. Appl. Phys., 37, 3791.