

망간이 첨가된 산화인듐의 전기적 특성

李成漢* · 金成翰 · 朴鍾植

延世大學校 文理大學 化學科

(1992. 2. 10 접수)

Electrical Properties of Manganese-doped Indium Sesquioxide

Sung Han Lee*, Seong Han Kim, and Jong Sik Park

Department of Chemistry, Yonsei University, Kangwondo 222-701, Korea

(Received February 10, 1992)

산화인듐은 n 형 반도체로서 주결함은 산소공위이며 2.62~3.65 eV의 띠틈격을 갖는 것으로 알려져 있다. 불순물이 첨가된 산화인듐계들은 응용성이 다양하여 태양전지의 광전극², 연료기체 탐지기³ 및 불균일 산화-환원 촉매⁴로 이용되고 있다. 산화인듐의 전기적 특성과 결합구조에 관한 연구는 많이 이루어져 있으나 고온에서의 결합구조와 전기전도 메카니즘에 관하여는 아직도 논란이 있다. 전자받거나 전자주게 불순물을 첨가시킨 산화인듐계는 p 형의 반도체특성을 갖거나, 또는 넓은 띠틈격을 갖는 반도체내에서의 보상효과(compensation effect)로 인하여 저항이 큰 n 형 반도체특성을 나타낼 수 있다. Wit 등의 보고에 의하여 Mg^{2+} 와 Ca^{2+} 를 산화인듐에 첨가할 경우 전기전도도의 고온영역특성이 더욱 낮은 온도까지 확장되며⁵, Mg-doped In_2O_3 단결정의 경우 -173~25°C 영역에서 전도전자의 농도와 이동도는 온도에 의존하지 않는다⁶. 다결정 산화인듐의 전기적 특성은 불순물 뿐만 아니라 기체산소분자의 흡착에 의하여 더욱 크게 영향을 받기 때문에⁶ 불순물의 첨가효과를 뚜렷하게 알아 보기가 어렵다. 본 연구에서 제조한 Mn-doped In_2O_3 다결정의 전기전도도를 온도의 함수로 측정한 결과 첨가된 망간에 의한 불순물효과가 뚜렷이 나타났다.

실험 및 결과

망간이 첨가된 산화인듐계들을 제조하기 위하여 99.99%(AESAR)의 순도를 갖는 In_2O_3 와 다음 과정

에 의하여 제조한 $MnCO_3$ 를 사용하였다. $MnCO_3$ 는 $Mn(NO_3)_2$ (99.9%, Aldrich)용액을 과량의 $(NH_4)_2CO_3$ 와 반응시켜 생성된 침전물을 증류수와 아세톤으로 여러번 세척한 다음 진공 오븐내에서 100°C로 건조하여 얻었다. 위 과정에 의하여 제조한 분말상태의 $MnCO_3$ 와 In_2O_3 를 원하는 비율로 각기 평량하여 순수한 에탄올내에서 균일하게 혼합한 다음 여과하여 얻은 혼합물을 100°C에서 건조하였다. 건조하여 얻은 혼합물을 알루미나관에 넣고 산소기체를 2.5 ml/min로 흘려주면서 900°C에서 72시간 동안 고상반응시킨 후 산소결함을 최소로 하기 위하여 50°C/h의 속도로 서서히 실온까지 냉각하였다. 시료의 상과 구조를 확인하기 위하여 X선 회절분석을 실시한 결과 시료들은 모두 In_2O_3 bcc 구조를 갖는 고용체임을 알 수 있었다. Nelson-Riley 방법으로 구한 각 시료의 격자상수는 망간의 양에 따른 뚜렷한 차이를 보이지 않았으며, 값은 약 10.1 Å 이었다. 각 시료에서의 망간의 농도는 원자흡수분광법으로 결정하였으며 시료들에 대한 시차열 분석결과 25~1000°C 온도영역에서는 열변화가 없는 것으로 나타났다. 직류 전기전도도는 4전극방법으로서 측정하였고 전극은 백금선을 사용하였다. 측정방법과 산소분압조절 등에 관하여는 이미 보고한 논문에서와 같다⁷. 측정온도는 25~1100°C였으며 산소분압의 범위는 10^{-7} ~ 10^{-1} atm 이었다. 열기전력을 측정하기 위하여 원기둥모양의 시료 양끝에 Pt/Pt-10% Rh 열전대를 니켈페이스트를 이용하여 부착하였다. 양끝

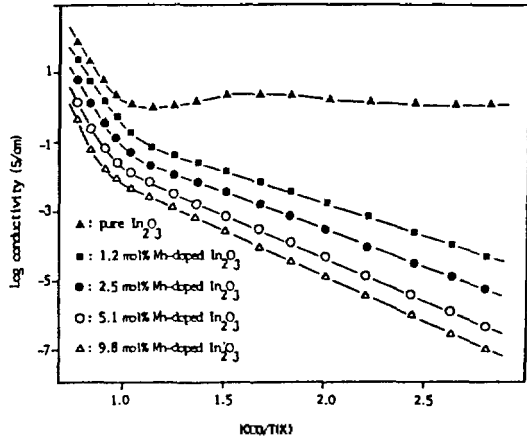


Fig. 1. Electrical conductivity as a function of reciprocal temperature for pure and Mn-doped In_2O_3 at $P_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ atm}$.

의 온도차는 20°C 정도로 하였으며 온도차에 의하여 형성된 열기전력은 양쪽 열전대 Pt선 사이의 전위차를 Keithley 195 A 전압계로 측정하였다. 기타 실험장치, 기기 및 방법 등은 보고된 문헌에서와 동일하다⁷.

Fig. 1에 나타난 바와 같이 Mn-doped In_2O_3 시료는 순수한 In_2O_3 보다도 낮은 전기전도도를 나타내며 망간의 양이 증가함에 따라 전기전도도가 감소하는 경향을 보인다. 순수한 산화인듐에 대한 전기전도도의 온도의존성은 400°C 부근에서 극대점이 나타나며, 이러한 원인은 저온영역에서의 전기전도도가 기체산소분자의 흡착효과에 크게 영향을 받기 때문이다⁸. Mn-doped In_2O_3 시료들에 대한 전기전도도 대 온도 곡선은 순수한 산화인듐의 곡선양상과는 전혀 다르다. 즉, 600°C 부근을 변곡점으로 하여 저온영역과 고온영역으로 뚜렷이 구분되며, 각 온도영역에서 곡선은 직선으로 나타난다. 이러한 결과는 저온영역에서 순수한 산화인듐에서와 같은 기체산소의 가역적 화학흡착효과가 크지 않음을 나타낸다. Fig. 2는 Mn-doped In_2O_3 시료에 대하여 여러 산소분압에서 측정된 전기전도도를 온도의 함수로 도시한 것으로서 산소압력이 감소함에 따라 전기전도도가 증가한다. 순수한 산화인듐, 1.2 mol% Mn-doped In_2O_3 및 9.8 mol% Mn-doped In_2O_3 시료들에 대하여 $300\sim 850^\circ\text{C}$ 온도영역에서 열기전력을 측정된 결과 Seebeck계수는 본 온도영역에서 큰 변화가

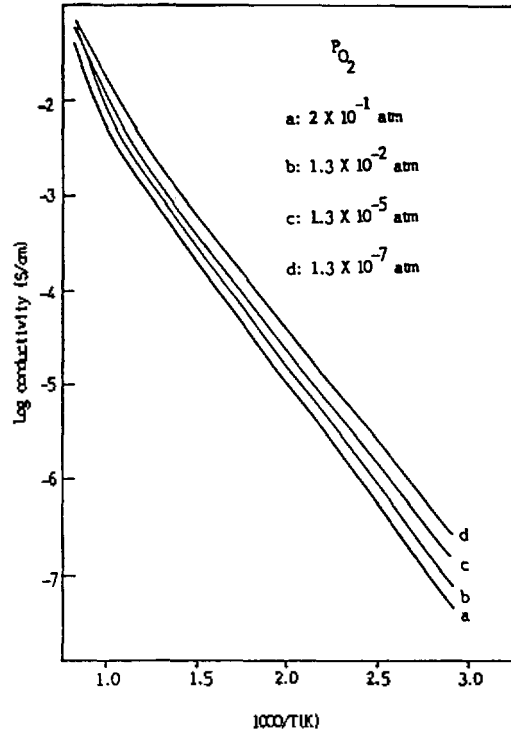


Fig. 2. Electrical conductivity as a function of reciprocal temperature for 9.8 mol% Mn-doped In_2O_3 at various oxygen partial pressures.

없이 각 시료에 대하여 각각 $-120\sim -115 \mu\text{V/K}$, $-85\sim -80 \mu\text{V/K}$ 및 $-45\sim -40 \mu\text{V/K}$ 로서 모두 음의 값을 나타내었다. 산소압력이 감소함에 따라 전기전도도가 증가하는 Fig. 2의 결과와 시료의 Seebeck계수가 음의 값을 나타내는 실험결과는 본 시료들이 *n*형 반도체로서 전기전도가 전자성임을 나타낸다. Fig. 1에서 첨가된 망간의 양이 증가함에 따라서 전기전도도가 감소함을 나타내는 실험결과는 Mg-doped In_2O_3 에서의 Mg^{2+} 와 같이 망간이 시료 내에서 전자받게로서 존재함을 나타낸다. PE-5000 ESCA를 이용하여 순수한 산화인듐과 9.8 mol% Mn-doped In_2O_3 의 XPS분석을 실시하였다. 유효분해능은 1.1 eV (FWHM) 이었으며, 두 시료에 대한 In 3d 피이크는 차이가 없었다. Mn-doped In_2O_3 의 Mn $2p_{3/2}$ 에 대한 결합에너지는 641.5 eV 로서 Mn_3O_4 시료에 대하여 Oku 등이 보고한 값 641.4 eV ¹²와 일치하였다. 이러한 결과는 망간이 시료내에서 +2와 +3의 혼합된 산화상태로 존재할 수 있음을 암

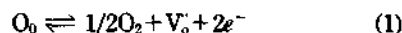
시한다. Mn_2O_3 는 공기중에서 가열할 때 Mn^{2+} 로 환원되므로^{13,14} 망간이 첨가된 산화인듐을 900°C 에서 반응시킬 경우 Mn^{3+} 이 Mn^{2+} 로 환원될 것이다. 격자자리의 Mn^{2+} 는 전자받개로 존재할 수 있으며 시료는 $(In_2^{3+}Mn_x^{2+}Mn_x^{3+})O_{3+y+1.5x-y}(V_0)_z e^{-2x-y}$ 로 나타낼 수 있다. Mn^{2+} 의 농도가 클수록 전도전자의 농도는 감소할 것이므로 전기전도도는 망간의 양이 증가함에 따라 감소한다. 그러므로 저온에서 시료의 전기전도도는 Mn^{2+} 의 농도에 의하여 조절된다고 볼 수 있다. 즉, 망간의 양이 증가함에 따라 산소공위의 생성이 감소하고 전도전자의 생성 역시 감소하게 된다.

Table 1에서 600°C 이상의 고온영역에서 구한 순수한 산화인듐의 활성화에너지는 1.36 eV 로서 이 값은 다결정 산화인듐에 대하여 Bockris⁸와 Weiher 등⁹이 보고한 값($1.3\sim 1.4\text{ eV}$)과는 일치하며, 산화인듐 박막에 대하여 보고된 Schmacher(1.8 eV)²와 Hamberg(1.87 eV)¹⁰의 값들과는 차이가 있다. 저온영역($<600^\circ\text{C}$)에서 Mn-doped In_2O_3 계들은 활성화에 의한 전기전도 경향을 보이며, Mn-doped In_2O_3 시료들의 저온영역에 대한 활성화에너지는 $0.36\sim 0.49\text{ eV}$ 이다. 전자주게인 산소공위는 고유결함으로써 시료 제조과정을 통하여 이미 시료내에 존재하며, 주게 준위는 전도대 바로 아래쪽 0.01 eV 에 위치하고 있기 때문에 활성화 에너지의 크기로 볼 때 전도 전자는 전도대에서 자유롭게 이동하지 못한다고 믿어진다. 산출된 활성화 에너지($0.36\sim 0.49\text{ eV}$)는 전자가 전도대로 여기하는데 요구되는 에너지(0.01 eV)와 편재된 전자가 이동하는데 요구되는 에너지($0.3\sim 0.4\text{ eV}$)의 합이라고 생각할 수 있으므로 외성영역에서의 전기전도는 폴라론(polaron) 특성을 갖는다고 믿어진다. 600°C 이상의 고온영역에서 Mn-doped In_2O_3 계들의 전기전도도는 산화인듐의 본성특성을 나타내며, 이 결과는 다른 금속이 첨가된 산화인듐에서와 비슷한 양상이다^{5,6,11}. 600°C 부근에서 새로운 결함반응이 일어나기 시작하면 저온영역은 사라지게 되고 고온영역에서의 활성화에너지는 저온영역에서 보다는 더욱 큰 값을 나타낼 것이다. 순수한 In_2O_3 를 H_2 나 CO 기체로 처리하였을 경우 전기전도도가 증가하며, 또한 CO 기체의 압력이 증가함에 따라 전기전도도가 증가함을 이미 보고한 바 있다¹⁵. 이 결

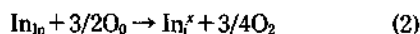
Table 1. Activation energy for electrical conductivity in the pure and Mn-doped In_2O_3

Mn mol%	Activation energy (eV)	
	High-temperature region ($600\sim 1100^\circ\text{C}$)	Low-temperature region ($25\sim 600^\circ\text{C}$)
0	1.36	—
1.2	1.38	0.36
2.5	1.40	0.41
5.1	1.45	0.43
9.8	1.52	0.49

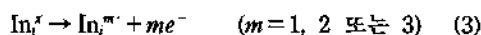
과는 H_2 나 CO 의 압력이 증가함에 따라 전도전자의 농도가 증가함을 나타낸다. 시료를 환원기체로 처리할 경우 격자에 있는 인듐이온이 환원되면 전도전자의 농도가 감소하게 되어 전기전도도가 감소하며, 이것은 실험결과와 일치하지 않는다. 고온영역에서는 결합반응식(1)에 의한 격자산소의 확산이 가능할 것이다.



격자산소의 확산은 산소공위를 생성하게 되고 산소공위(V_0)의 농도가 증가함에 따라 전도전자의 농도가 증가하게 되어 전기전도도가 증가할 것이다. 식 (1)을 전자주게준위 형성을 위한 결합반응식으로 생각한다면 환원조건하에서 시료의 전기전도도가 더욱 증가하는 실험결과를 설명할 수 있다. 그러나 고온에서 틸새형 인듐의 결함구조 형성도 역시 전도전자의 농도가 증대되는 결과를 가져오게 되어 실험결과와 일치될 수 있다. 고온에서 결합반응식(2)에 의한 인듐원자의 확산이 일어나면 전도전자의 농도는 증가하게 된다.

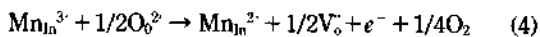


전기적으로 중성인 In_8 는 결합반응식 (3)에 의하여 연속적으로 이온화가 가능하며, 이 과정이 진행됨에 따라 전도전자의 농도는 증가하게 될 것이다.



In_2O_3 는 면심입방구조(bcc)로서 단위세포안에 16개의 원자가 존재하며 인듐원자는 두 형태로써 산소원자에 의하여 둘러싸여 있다. 한 형태는 인듐이

입방모서리에 존재하는 거리가 동일한 6개의 산소 원자들에 의하여 둘러싸여 있으며, 중심을 지나는 한 대각선방향의 모서리 두 곳이 비어 있다. 또 다른 형태는 인듐원자가 6개의 산소원자로 둘러싸여 있으나 한 면의 중심을 지나는 대각선 양끝의 모서리 두 곳의 비어 있는 상태이다. 산화인듐은 고온영역에서도 상전이가 일어나지 않는 것으로 알려져 있다. 그러므로 산소결함구조를 갖는 산화인듐의 경우 고온에서 격자자리에 있는 인듐원자가 틈새위치로 이동하기가 비교적 용이할 것이다. Ovadyahu¹⁶와 Pan¹⁷은 고온에서 산화인듐 박막내에 틈새형의 인듐이 존재한다는 연구결과를 보고한 바 있다. 결합반응식 (1)과 (2)는 모두 전도전자의 농도를 증가시킬 수 있으며 따라서 실험결과와 일치한다. 그러나 Table 1의 활성화 에너지와 Fig. 1과 2의 결과를 고려할 때 고온에서는 틈새형 인듐의 결합구조가 더 우세하다고 믿어진다. 이러한 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. Mn³⁺는 고온에서 쉽게 Mn²⁺로 환원되므로 원자가 조절원리에 의하여 결합반응식 (4)에서와 같이 산소공위가 생성될 수 있다.



고온에서 산소공위의 형성이 주 결합반응이라면 망간은 인듐보다도 더욱 쉽게 환원되기 때문에 Mn-doped In₂O₃ 시료의 경우 In₂O₃에서 보다도 산소공위의 농도가 클 것이다. 따라서 망간의 양이 증가함에 따라 전기전도도가 증가하여야 하며, 이것은 실험결과와 일치하지 않는다. 고온에서 격자위치에 있는 인듐원자가 틈새로 이동함으로써 새로운 주계 준위가 형성된다고 하면 고온영역에서의 활성화에너지 1.36~1.52 eV는 전도전자의 이동에 필요한 에너지, 격자위치의 인듐원자가 틈새위치로 이동하는데 필요한 에너지 및 산소공위형성에 필요한 에너지들의 합이라고 생각할 수 있다. 첨가된 망간이 격자인듐의 확산과 이온화를 방해한다고 하면 격자인듐이 틈새형 인듐이 되어 이온화가 되기 위해서는 순수한 산화인듐에서 보다도 더 큰 에너지가 요구될 것이며, Mn-doped In₂O₃에 대한 활성화 에너지가 순수한 산화인듐에 대한 값보다 크게 나타날 것이다. 또한 망간의 양이 증가함에 따라 전도전자의 생성이 감소될 것이므로 망간이 증가함에 따라 전기전도도

가 감소하는 Fig. 1의 결과와 일치될 수 있다. 따라서 600°C 이상의 고온영역에서는 틈새형 인듐의 형성 과정이 우세한 결합반응이며, 망간은 인듐이 확산되어 이온화하는 것을 방해함으로써 전도전자의 생성을 감소시켜 전기전도도가 낮아진다고 믿어진다.

본 연구는 1991년도 연세대학교 학술연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

인 용 문 헌

1. V. N. Shukla and G. P. Wirtz, *J. Amer. Cer. Soc.*, **60**, 259 (1977).
2. L. C. Schmacher, S. Mamichi-Afara, and M. J. Dignam, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 716 (1986).
3. D. Laser, *J. Appl. Phys.*, **52**, 5179 (1981).
4. K. Otsuka, T. Yasui, and A. Morikawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **78**, 3281 (1982).
5. J. H. W. de Wit, Van Unen, and M. Lahey, *J. Phys. Chem. Solids*, **38**, 819 (1977).
6. Y. Kanai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, L361 (1985).
7. S. H. Lee, K. H. Kim, and J. S. Choi, *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, 331 (1985).
8. J. F. McCan and J. O. M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1719 (1981).
9. R. L. Weiher and B. G. Dick, *J. Appl. Phys.*, **35**, 3511 (1964).
10. I. Hamberg and C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.*, **69**, R123 (1986).
11. K. Otsuka, T. Yasui, and A. Morikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 1768 (1982).
12. M. Oku, K. Hirokawa, and S. Ikeda, *J. Elect. Spect. Relat. Phenomena*, **7**, 465 (1975).
13. N. A. Toropov, V. P. Barazakovski, I. A. Bondar, and Yu. P. Udalov, "Handbook of Phase Diagrams of Silicate Systems", Vol. 2, p. 253, Israel Prog. Sci. Transl. Ltd., Jerusalem, 1972.
14. R. Burch, S. Chalker, G. D. Squire, and S. C. Tsang, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **86**, 1607 (1990).
15. S. H. Lee, G. Heo, K. H. Kim, and J. S. Choi, *Int. J. Chem. Kinetics*, **19**, 1 (1987).
16. Z. Ovadyahu, B. Ovrin, and H. W. Kraner, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 917 (1983).
17. C. A. Pan and T. P. Ma, *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 714 (1980).