

Ge - Se - Bi 계 칼코게나이드 유리의 비정질 및 결정화에 따른 전기 전도도의 변화.

Research in Crystalization and Conductivity of Electricity of Ge-Se-Bi System Chalcogenide Glass

이명원*, 강원호
단국대학교 재료공학과

서론

The purpose of this research was to evaluate conductivity of electricity of Ge-Se-Bi system Chalcogenide glass as a amorphous semiconductor by observing its dissolution and crystalization.

In this experiment, Ge-Se-Bi metal powder in the range of Ge₁₂₋₂₅, Se₆₅₋₈₅, Bi_{2.5-15} was used as the sample ore.

The ore was put into a vacuum-quartz tube and then melted. The condition of heat treatment was to dispose it to 1000 °C heat for 10 hours and then rapidly quenched it at 3834 °C/sec

The crystalization of the fused sample ripened as the change of temperature and time, after the crystal core was formed. At that time it was possible to observe the state that Bi₂Se₃ and GeSe₂ were crystalized.

In the experiment of making membrane, the membrane was produced by using the previously experimented bulk sample. And decrystalization was well progressed when Ge was over 15 at %, Se was over 70 at %, and Bi was under 10 at %.

As for bulk, when Ge was fixed to 20 at %, the conducting of electricity was increased as Bi gained at %.

In the case of membrane, the conductivity was much more increased than that of bulk sample as the increase of at % of Bi.

In the experiment on Ge₂₀, Se_{77.5}, and Bi_{2.5}, the crystalization was most vigorous when they were kept at 330°C for 4 hours.

20세기에 들어서며 1950년대의 트랜지스터의 개발, 그후의 IC와 LSI 등 결정 반도체의 연구는 또 다른 방향으로 들어서게 되는데, 그것이 Amorphous Semiconductor였다. 이것은 1960년대 후반부터 1970년 전반에 걸쳐 전자 재료분야의 하나의 선봉이 되었는데, 그 시발점은 미국의 ECD (Energy Conversion Device Inc.)의 Ovshinsky가 Te-As-Si-Ge로 된 Chalcogen계의 Amorphous Semiconductor로 전기적 스위치 소자와 기억소자의 응용 가능성을 주장하는 논문을 1968년에 발표하였다.

그러나 CGS (Chalcogenide Glass Semiconductor)는 진성 p형 반도체이고 도핑에 의한 p-n전이가 어렵기 때문에 기억소자 또는 스위칭소자 이외의 전자소자로 이용가능성 여부에 대한 연구는 그리 활발하지 못했다. 하지만 CGS는 결정체에 비해 유리성분의 변화에 따른 반도체의 연속적 특성변화로서 제작이 용이하며 국내 전자산업 발전에 기여할 수 있는 점을 고려하여 꾸준히 연구되어왔다.

본 논문에서는 Chalcogenide계의 Ge-Se-Bi계 Bulk Glass와 Amorphous Thin Film의 형성 및 결정화 실험을 통하여 결정질과 비정질의 직류 전기전도도를 측정 평가하고자 하였다.

실험 방법

1. Bulk Glass

1-1. 시료 처리 및 응용

일반적으로 Chalcogenide 유리는 쉽게 빠르게 결정화하고, 연화점이 낮으며 산화를 잘하기 때문에 석영유리 앰플에 진공봉인하여 녹인 용융액을 급냉시켜 만든다. 본 실험에 사용된 비정질 Ge-Bi-Se의

시료는 각각 순도 99.999%인 Cerac社 Ge(granule), Se(granule), Bi(granule)이다.

본 실험에서 설정한 조성은 $Ge_{15}Se_{65}Bi_{20}$ 의 범위에서 Table 1 과 같이 하였다. 우선 각각의 시료들을 직경 10 mm의 석영관에 총 10 g 장입한 후 약 3×10^{-3} torr에서 진공봉입한다. 이 액을 제작한 수직 관상로에 넣고 1000°C에서 10시간동안 용융을 시켰다. 또한 시료들의 각 부분에서의 Uniformity를 증대시키기 위하여 30분 간격으로 상, 하, 좌, 우로 흔들어 주었다. 이렇게 Melting이 끝난 후 3°C의 얼음물에 0.01m/sec의 속도로 급냉시켜 비정질화 시켰다.

1-2. 비정질의 확인

급냉시켜 얻은 Sample의 비정질 형성 유무를 확인하기 위하여 XRD(Rigaku社, X-Ray, Diffraction, Cu K α target)를 사용, 30KV, 25mA의 출력으로 2 θ 의 범위를 5° ~ 70°, Scanning speed는 40°/min) 관찰을 하였다.

1-3. Bulk의 결정화

비정질 Sample들중 No. 12 을 가지고 결정화 성장에 따른 온도의 변화와 시간의 변화에 따른 각각의 결정화 실험을 하였다. 우선 DTA의 측정을 통하여 결정화 온도 Schedule을 잡으려 했다. 이때 DTA는 Rigaku社의 PTC-10A로 Range $50 \pm \mu v$, Rate는 5°C/min의 조건으로 측정하였다.

결정화는 210°C에서 결정화를 성장시킨 뒤 280°C, 330°C, 350°C에서 결정상을 성장시켰으며 330°C에서 결정상을 성장시키는 온도를 2h, 3h, 4h 변화를 주는 두 가지 방법을 통하여 결정상을 관찰하였다. 결정화 시킨 Sample의 미세구조를 관찰하기 위하여 JOMI-5200의 주사 전자 현미경(SEM)으로 가전전압 25KV, 배율 5000으로 결정화시킨 Sample을 관찰하였다. 또 결정상의 결정화 정도를 비교하기 위하여 Rigaku社의 X-Ray Diffractometer를 사용하여 Cu K α target를 사용, 30 KV, 25 mA의 출력으로 2 θ 의 범위를 10° ~ 70°, Scanning speed 4°/min, chart speed는 40°/min의 조건으로 결정화 정도를 비교하였다.

1-4. 직류 전기전도도 측정용 Sample 제작

측정할 Bulk sample을 약 1×1×0.5cm의 크기로 잘라 # 800 Sand paper로 Sample의 모양을 판상의 직육면체로 만든 후 Aluminar powder를 언마지 위에 뿌리면서 각면을 Polishing하였다. 그리고 Micrometer를 사용하여 각 Sample의 크기를 1/100

mm까지 정확히 측정하였다.

Sample의 양면에 전극용 Al을 Evapor 장치를 사용하여 진공증착시킨 뒤 Sample 앞면에 증착된 Al을 떨어내기 위하여 # 1200 Sand paper에 대고 갈았으며 운모판에 Silver paste를 사용하여 전극을 달았다.

1-5. 직류 전기전도도 측정

직류 전기전도도 측정은 시료를 10⁻⁵ torr의 진공 Chamber 속에 넣고, Digital electrometer (Keithley model 617)을 사용하여 Current Vs Temp을 측정하였다. 범위였으며 120 sec 간격으로 측정하였다. 직류 전기전도도 측정의 Schedule은 다음 Fig. 2 과 같다.

먼저 단안정화시켜 주기 위하여 Annealing을 시킨 다음 LN₂를 써서 -30°C까지 식힌 후 -10°C ~ 110°C 까지 측정을 하였다.

2. Thin Film

2-1. Thin Film 제작

비정질 Thin Film을 제조하기 위하여 XRD(Rigaku社)를 통해 비정질임이 확인된 Bulk시료로 Evaporating 시켜 박막을 제조 하였다.

결과 및 고찰

1. Bulk Glass에서의 유리화 영역 고찰

Fig. 1 은 Ge-Se-Bi chalcogenide glass를 용융시킨 뒤 급냉시켰을때 얻은 비정질 Sample들을 보여 주고 있다. Fig. 1과 Table 1 에서도 알 수 있듯이 Se의 at% 70 at% 이상일때 Bi의 at%가 10at% 이하의 조성을 갖을 경우엔 비정질화가 용이한 것으로 보이며 이것은 M. H. Brodsky의 발표와 거의 일치함을 알 수 있다.

2. 결정화

Fig. 3 은 결정화 Schedule을 잡기 위해 측정한 No.12 Sample의 DTA 곡선을 나타낸다.

따라서 결정화 형성을 210°C에서 시켰으며 70°C 높은 280°C, 330°C, 350°C에서 2h씩 각각 결정화 성장시켰다. 이때의 결정화를 SEM을 통해 관찰해 보았다.

이때의 SEM 관찰로는 온도에 따른 결정의 정도가 확연한 구별이 되지 않았으나, 다시 XRD 관찰을 한 결과 온도에 따른 결정의 성장도는 증가하였다. 350°C의 결정의 peak는 330°C에 비해서 큰 차이를 나타내지 않았지만 280°C에 비하여 330°C에서 급격한 결정성장이 일어났음을 보여주고

있다. (Fig. 4) 따라서 330°C에서 결정성장 시간의 변화를 주면서 다시 결정상을 관찰해 본 결과 결정성장 시간을 4시간 유지 시켰을 때의 결정상들은 초대하여졌으며, 결정상들이 둥글고 크게 뭉쳐진 듯 나타났으며, XRD 측정을 해 본 결과 시간을 길게 줄수록 결정의 현격한 증가가 있음을 알 수 있었다. (Fig. 5) 그리고 이때의 결정상을 JCPDS Card로 조사한 결과 Bi₂Se₃와 GeSe₂ 결정이 혼재함을 알 수 있었다.

3. 전기전도도

20°C에서 비정질 sample들의 전도도의 Graph를 그린 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

Ge를 20at%으로 고정시켰을 때 Bi 함량이 7.5 at%까지 별다른 변화를 보이지 않다가 7.5 at% 이상이 되면서부터 급격한 전도도의 증가를 나타내고 있음을 알 수 있다.

이것은 M.H. Brodsky의 Bi 함량이 7.5 wt% 이상일 때 증가를 보인다는 발표와 일치하고 있다.

Fig. 7는 No.12 Sample에 대하여 결정화에 따른 직류 전기전도도의 변화를 나타낸 그림이다. 여기서 12-0은 비정질 12를 나타내고 12-2, 12-3, 12-4는 각각 No.12 sample을 330°C에서 2hr, 3hr, 4hr 결정화 시켰을 때를 나타낸다. 비정질에 비하여 결정화가 급격히 증가 하다가 No.12-4에 이르러 완만한 증가를 보인다. 이것은 12-4가 거의 완전 결정상에 가까울수록 증가율이 감소됨을 의미한다.

Fig. 9는 No 6, 12, 14 비정질 sample의 2.6 K - 3.8 K의 범위에서 변하는 전도도를 나타낸 것이다. 여기에서도 알 수 있듯이 Bi 함량이 증가할수록 전도도가 증가함을 알 수 있었다.

4. Thin Film

제조된 비정질 시료의 직류 전기전도도를 측정할 결과 아래의 Table 4과 같은 결과를 얻었다.

※ (EV; Evaporate)

l; width of electrodes, t; distance of electrodes)

따라서 위의 Table 3을 이용하여 직류 전기전도도를 계산하였다.

(Table 4)

또한 박막의 온도에 대한 d.c. 전기전도도를 보면 고온에서 저온으로 갈수록 전도도의 값의 차이는 감소하는 경향을 보이고 있는 바, 이는 시료내의 전자의 온도의존성과 전자의 활성화 에너지에 기인하는 것으로 사려된다.

결론

Ge-Se-Bi Chalcogenide glass의 Bulk sample 결정화 및 박막을 제조하여 이에 따르는 전기전도도를 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ge 15 at%, Se의 at%가 70 이상일때 Bi가 10 at%이하일 경우 비정질화가 용이한 것으로 나타났다.
2. Ge₂₀Se_{77.5}Bi_{2.5} Glass의 경우 330°C에서 4 hr 유지시킨 경우가 가장 양호하였으며 Bi₂Se₃와 GeSe₂의 혼정이 나타남을 확인할 수 있었다.
3. Ge를 20 at%로 고정시 Bi의 at% 함량이 증가함에 따라 전도도가 증가하는 경향을 나타냈으며 특히 Bi가 7.5 at%일때 직류 전도도의 급격한 증가를 가져왔다.
4. GeSeBi Thin Film의 경우엔 Bulk sample보다 Bi의 at% 함량이 증가시 더욱 큰 전도도의 증가를 나타냈으며 Ge₂₀Se_{77.5}Bi_{2.5} Glass의 경우 30°C 이하에서 Thin Film의 전도도가 Bulk sample의 전도도보다 작아짐을 알 수 있었다.

(참고 문헌)

1. M.H. Brodsky, "Amorphous Semiconductors" p.176-185.
2. 作花濟夫, "ガラス 非晶質의 科學" p.251-256.
3. 구와노 유키노리, "Amorphous" p.108-135.
4. "1991 Data book of glass composition"
5. K.Arai, T.Kuwahata, H. Namikawa, and S. Saito, Electrical properties of silver doped As-Se glasses, Jpn. J. Appl. Phys. 11,1080 (1972)
6. Z.U. Borisova, "Glassy Semiconductors." p.10-20.
7. J.a. Duffy, "Bonding, Energy Levels & Bands in Inorganic solids."
8. "Seymour P. Keller, "Handbook on Semiconductors vol.3." p.691-795
9. S. R. Elliott, "Physics of Amorphous Materials." p.29-49, p.132-151.
10. W. Marshall, D. H. Wilkinson, p.209-270.

11. Norman M. Tallan, "Electrical conductivity in Ceramics and glass" part B. p. 592-596.
12. Hench and Dove, "Physics of Electronic Ceramics." part A. p.227-263.
13. ニューガラスフオラム カルコゲナイドガラスステータブック 84-111
14. Elliott, S.r. Steel. A.t. "A model for the chemical modification of electrical properties of chalcogenide glasses by bismuth" J. Phys. C, 20 (1987) 4335.
15. Tichy, L. Ticha, H. "Is the n-type conductivity in some Bi-doped chalcogenide glasses controlled by percolation?" Solide State Comm, 53 (1985) 399.

- glass
- ▲ crystalline

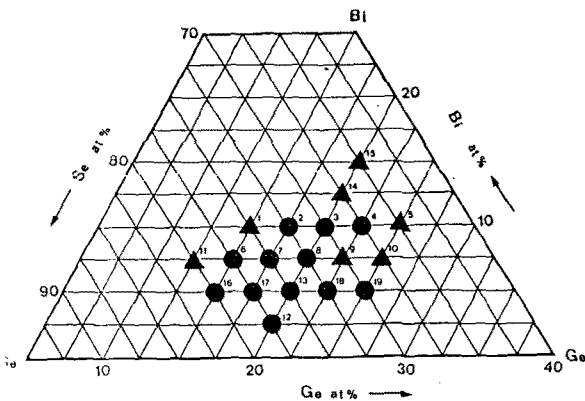


Fig. 1 Prepared Ge-Se-Bi Glasses

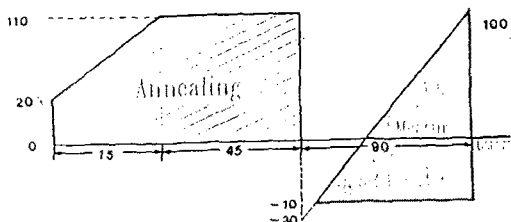


Fig. 2 Diagram for the Measurement of D.C. Conductivity and Annealing

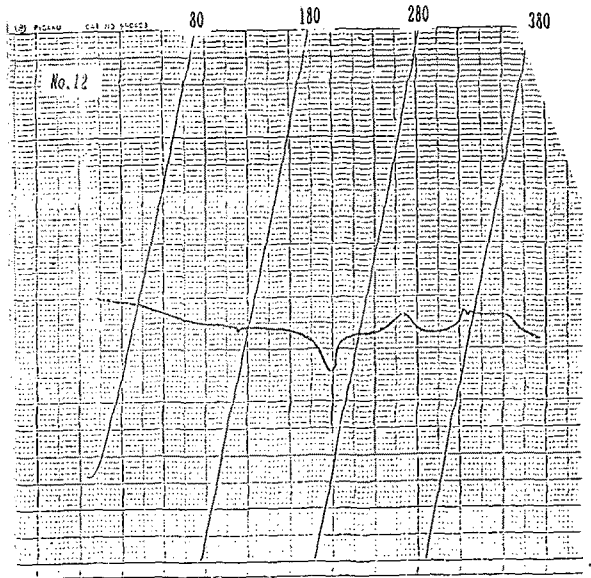


Fig. 3 DTA Curve for NO.12 Sample

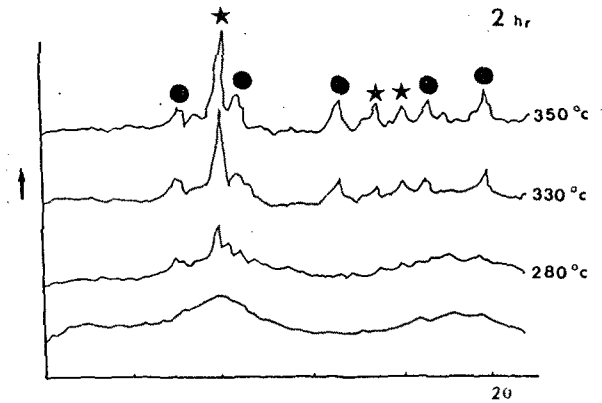


Fig. 4 X-Ray Diffraction Pattern for Temp. Variation < NO. 12 >

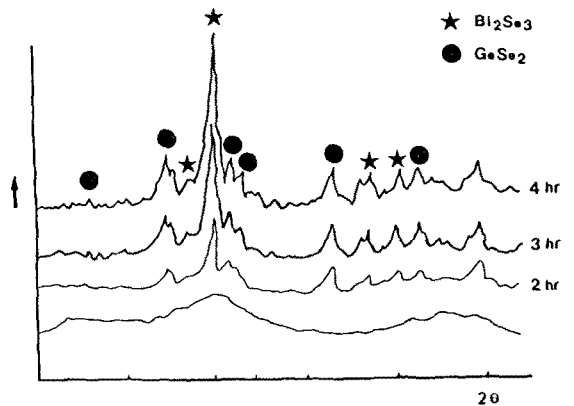


Fig. 5 X-ray Diffraction Pattern for Time Variation

at 330°C < NO. 12 >

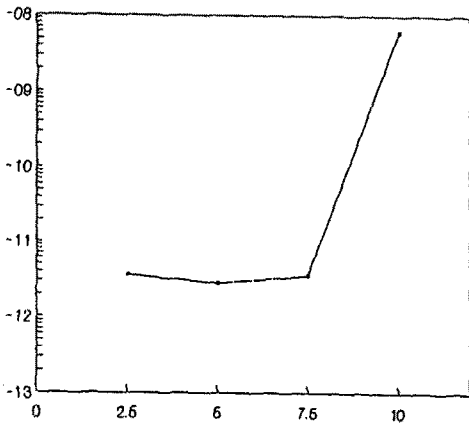


Fig. 6 D.C. Conductivity for the Bi Atomic % Variation

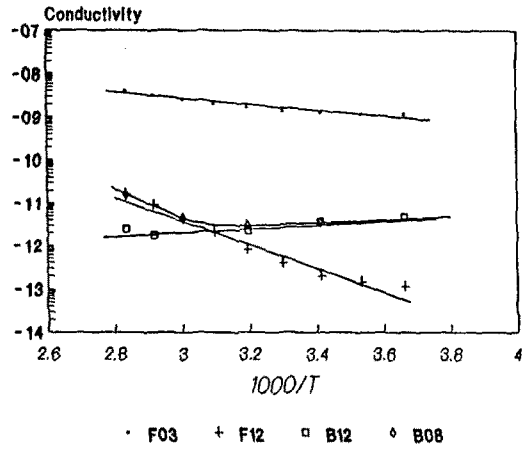


Fig. 8 D.C. Conductivity of Bulk and Thin Film samples.

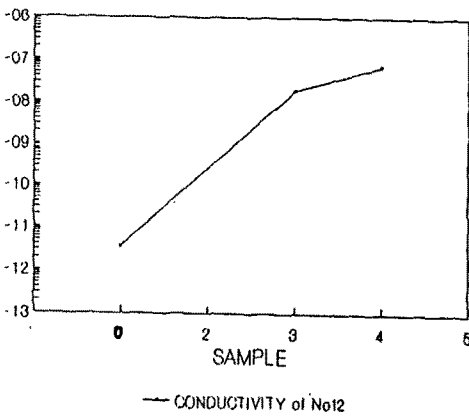


Fig. 7 D.C. Conductivity of No.12 at 20°C
(Heat Treated at 330°C)

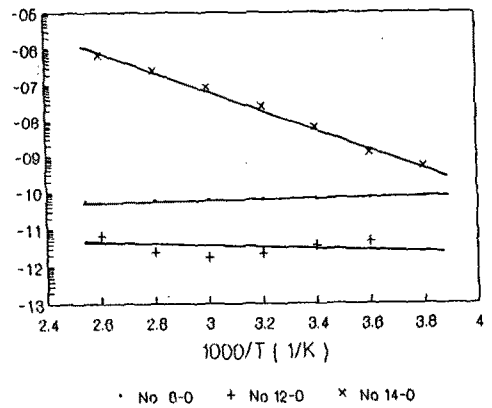


Fig. 9 D.C. Conductivity according to Temp. (Bulk)

Table 3 Requirements of D.C. electric conductivity

No.	Thickness(d)	$l \times t$	Composition(Ge:Se:Bi)	Remark
F03	2500 Å	7.11×0.96	20 : 70 : 10	EY
F12	2600 Å	6.40×0.54	20 : 77.5 : 2.5	EY

Å (EV ; Evaporate)

Table.4 Electric conductivity of Thin film

	3.6	3.5	3.4	3.3	3.2	3.0	2.9	2.8	2.7	2.6
F03	1.14	1.17	1.26	1.40	1.65	2.01	3.17	3.66	5.03	6.57
F12	1.15	14.6	20.2	3.87	80.5	2.22	9.14	0.16	0.30	0.50

(F03 : $1.0E-9$, F12 : $1.0E-11$)