

# As Te Ge Si 무정형 반도체의 온도영향

논문  
23-6-1

(A Study of the effect of the temperature on the  
As Te Ge Si Amorphous Semiconductor)

朴 昌 燁\*

(Chang Yob Park)

### Abstract

Amorphous semiconductor from As 30 Te 48 Ge 10 Si 12 was prepared, and studied electron microscopy, X-ray analysis and resistivity measurement. It's resistivity is  $1.56 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$  when small ampule is used for preparing sample it is found that no phase separation has occurred by electron microscopy, and that phase transition temperature is  $232^\circ\text{C}$  by differential Thermal Analysis. The specimen showed threshold switching that the low resistance state occur at critical electric field and the resistance recover at low applied field. Critical electric field of the switching is  $10^5\text{V/cm}$  at room temperature. Threshold voltage decrease exponentially with increasing ambient temperature and at that each voltage resistance of the switching device increase exponentially. According to the series resistance and applied voltage current slope on the V-I curve is varied. When applied voltage is decreased after switching, the resistance of the switching device is increased. By this result the origin of the switching is the Joule's heating.

### 서 론

최근 무정형 반도체에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며 특히 칼코게나이드(Chalcogenide) 무정형 반도체에서의 스위칭 즉 높은 저항상태에서 낮은 저항상태로 도통되는 전기적 스위칭에 관한 연구가 많은 사람에게 의해 발표되었다.<sup>(1)-(5)</sup>

Se, Se-Te합금에서 스위칭이 될 때 V-I특성이 주위 온도에 따라 그 변화가 대단히 심하다고 하였다.<sup>(6)</sup> 일반적으로 칼코게나이드 무정형 반도체는 용결근처에서 전기적 저항이 급격히 변치않고 저온에서 용해와 결정이 이루어지기 때문에 냉각상태에 따라 무정형이 되거나 결정질이 되므로 유리질-결정질 상태에서 구조적 변화를 나타낸다. 이 실험에서는 온도에 따라  $\text{As}_{30}\text{Te}_{48}$

$\text{Ge}_{10}\text{Si}_{12}$  무정형 반도체 스위칭소자의 성질을 규명코자 한다.

### 실 험

Six-nine, 또는 five-nine 정도의 순도를 갖는 As (Mitsubishi Metal mining Co), Te, Ge, Si(Asahi metal Co)를 원자량 비율로 As(2.3749gr), Te(6.4820gr) Ge(0.7621gr), Si(0.3556gr)를 평량하여 석영관(9m/m)에  $3 \times 10^{-5}$  Torr로 진공봉입(Varian 10E High Vacuum System)시켜 수평전기로(Yamato siliconit furnace  $1450^\circ\text{C}$ ) 중에서  $300^\circ\text{C}$ 로 8시간 정도 반응시켰다. 다음에 온도를  $1100^\circ\text{C}$ 로 2일간 방치한 후에 전기로에서 끌어 내어 공기중에서 냉각시켰다.

#### a) X-선 회절조사

위와 같이 만든 고체시료가 결정체인지 무정형인지

\*正會員 : 延世大理工大教授(工博)

알기 위하여 X-선회절(VT-1 Shimadzu)을 조사한다. Goryunova와 Kolomiet<sup>(7)</sup>에 의하면 무정형 반도체의 형성은 원자의 화학적 성질에 관계되고 원자간의 상호 작용과 용융상태에서 단거리 질서에 관계 있다고 하였으며 Ioffe와 Regel<sup>(8)</sup>에 의하면 무정형 반도체는 장거리 질서를 갖지 않고 단거리질서만을 가지며 급지대쪽은 단거리질서로 결정된다고 하였다. 그러므로 사진 1과 같은 시료의 X-선 회절패턴에서 피크(peak)가 없는 것은 단거리질서만 있기 때문이라 할 수 있으므로 이 재료는 무정형이라 할 수 있다.

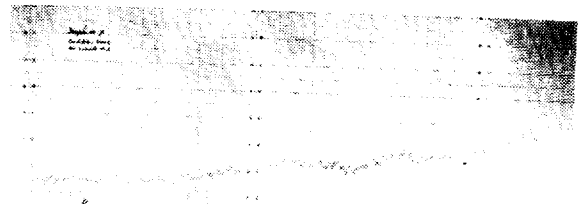


Photo 1 X-ray diffraction pattern  
사진 1. X-선 회절 패턴

b) 상전이온도

시료가 외부로부터 열을 받아 상전이온도(Tg)이상

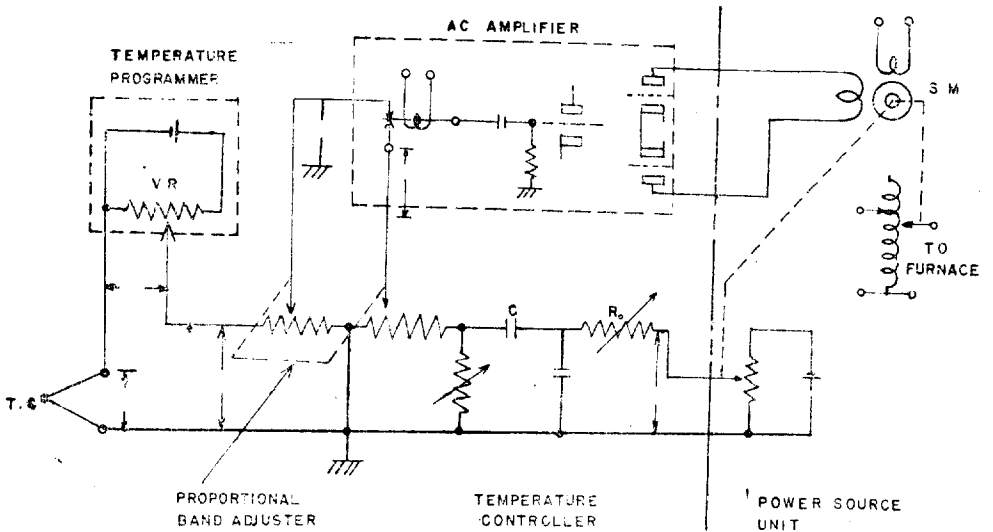


그림 1. 사차열분석기의 회로  
Fig 1. Circuit of the D. T. A.

이 되면 점성이 급격히 변하며 비저항도 달라질 것이다. 또한 Tg가 스위칭문턱전압  $V_{th} = K \exp[C(T_g - T)]$ <sup>(9)</sup>에 관계되므로 상전이온도 부근에서 그 변화를 알기 위하여 전이온도를 측정한다. 그림 1과 같은 사차열분석기(DT-2B Shimadzu)로 온도를 1분에 10°C 씩 올리면서 측정한 결과는 사진 2와 같다. 이 실험에서 이 시료의 상전이온도는 232°C임을 조사했다. 이 사진에서 열의 흡수가 생기는 변화가 232°C에서 일어

남을 알 수 있고 이점을 Tg라 하고 이 이상의 온도가 되면 상이 분리된 후 흡열 및 발열되는 현상이 생기지만 여기서는 이 이상의 온도에서는 백금용기와 시료가 반응하여 열전대를 파괴시키므로 이 이상의 온도에서 조사치 않고 상전이 온도만을 조사했다.

c) 표면관찰

이 시료의 표면을 관찰하기 위하여 1000메쉬(mesh)인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말로 래핑(lapping)과 폴리싱(polishing)을 하여 Ar가스를 흘리면서 100°C에서, 1시간 150°C에서 2시간 열처리한 시료를 HNO<sub>3</sub>(2)+HF(1)+H<sub>2</sub>O(1)의 비율로 만든 부식액으로 부식시켰다. 이 시료를 전자현미경(HS-7S Hitachi)으로 10500배로 관찰한 결과는 사진 3의 a), b)와 같다. a)는 100°C로 1시간 b)는 150°C로 2시간 열 처리한 시료의 표면이다.

이 사진에서 보면 시료제제가 꼭 같지는 않으나 거의 균일하고 시료제작시 유리관의 굵기를 가늘게 할때 전부터 같은 상인 무정형체가되었다.

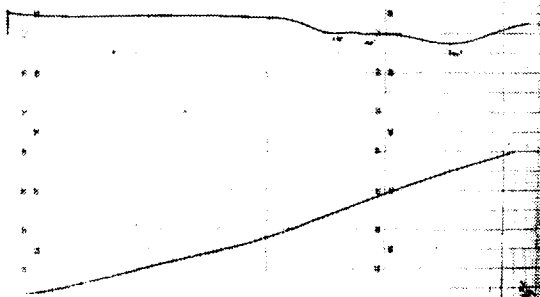


사진 2. 상전이온도  
Photo 2. Phase transition temperature

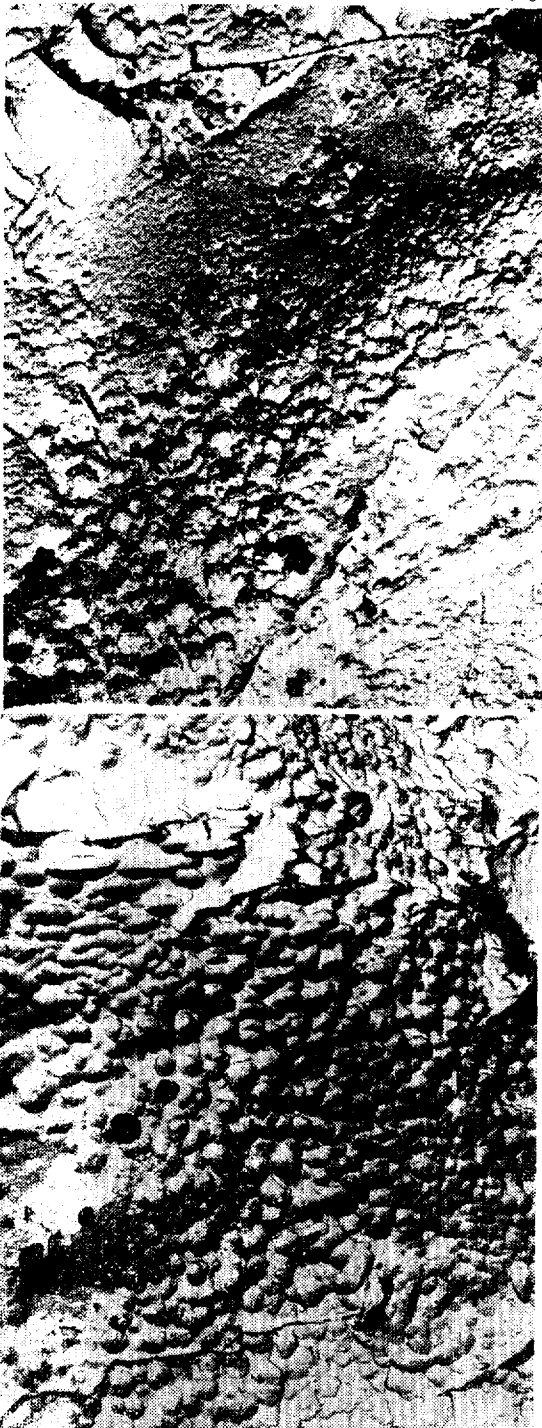


사진 3. 시료의 표면  
 a) heat treated by 100°C for 1 hour  
 b) heat treated by 150°C for 2 hour

Photo 3. surface of the sample

c) 비저항

다원계 칼코게나이드 무정형 반도체의 비저항은 대단히 크므로 시료에 텅스텐 전극을 용수철 모양으로

압착시켜 시료의 주위 온도를 올리면서 V.T.V.M (MV852A)로 측정한 결과는 그림 2와 같다.

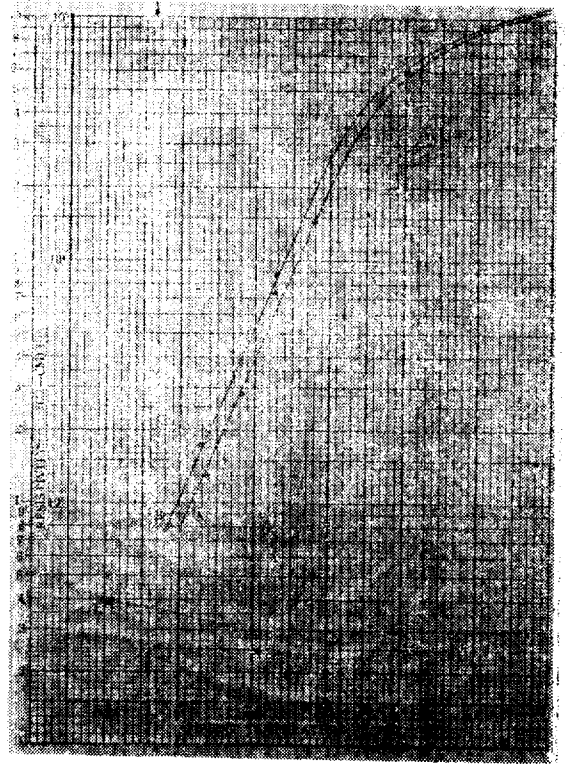


그림 2. 시료의 비저항  
 a) untreated  
 b) treated by 150°C for 2 hours

Fig 2. Resistivity of the Sample

그림에서 a)는 열처리 않은 시료의 비저항이고 b)는 150°C로 2시간 열처리한 시료의 비저항이다. 이 결과에서 다원계 칼코게나이드 무정형 반도체에서 비저항은 온도에 따라 지수함수적으로 감소하고 반도체와 같이  $\rho = \rho_0 \exp \frac{E}{kT}$  (10)로 나타낼 수 있으며 열처리에 따라 비저항은 별로 변하지 않는다는 것을 알 수 있다.

비저항은 300°K때  $1.56 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 이고 활성화에너지는 0.69eV로서 Armitage<sup>33)</sup>가 구한 값과 거의 일치한다. AsTeTlSe<sup>(11)</sup>계에서는 조성에 따라 활성화에너지가 결정된다고 하였으나 이 AsTeGeSi계에서는 조성에 따라 별 차이가 없다. (12) Hilborn과 prasad<sup>(13)</sup>는 As-Te-I계 무정형 반도체의 열처리 시험에서 Fagen과 Fritzsche<sup>(14)</sup>와 같이 동온비저항은 온도에 따라 선형적으로 변하며 가역적이라고 한 바와 같이 이 실험에서도 처음에는 비선형적으로 변하였으나 고온에서는 선형으로 변하고 가역적이었다.

이와 같이 비저항의 결과에서 알 수 있는 바와 같이 도전율은 Kubo와 Greenwood에 의해

$$\sigma = \int_{E_c'}^{E_c''} dE g_c(E) e \mu_c(E) \{ \exp[(E - E_f)/kT] + 1 \}^{-1} + \int_{E_v'}^{E_v''} dE g_v(E) e \mu_v(E) \{ \exp[(E_f - E)/kT] + 1 \}^{-1} \dots \dots \dots \textcircled{1}$$

로서 도전율이 결정된다.

여기서

$g(E)$  : 상태밀도

$\mu(E)$  : 평균 이동도

$E', E''$  : 최소, 최대에너지

$$E_f = \frac{1}{2}(E_v'' + E_c')$$

이동도단은  $kT < (E_c - E_v)$ 에 대해서 도전율이

$$\sigma = \sigma_c e^{-\frac{(E_c - E_f)}{kT}} + \sigma_v e^{-\frac{(E_f - E_v)}{kT}} \dots \dots \dots \textcircled{2}$$

가 된다.  $\sigma_c, \sigma_v$ 는 식 1에서 알 수 있고  $T=0$ 때  $E_f$ 는 가전자대와 전도대 중간에 온다. 가전자대와 전도대의 비국재영역에서 이 이동도가 큰 차이가 없으면 진성영역 까지도 전자와 정공에 의해 도전율이 결정된다.

e) 스위칭

전형적인 칼코게나이드 무정형 반도체 스위칭 소자는 두께가  $1 \sim 10 \mu^{(15)}$ 인 박막을 포진후 전극을 양단에 부착시킨 구조를 갖거나 그림 3의 a)와 같은 구조를 갖는다. 본 실험에서는 배핑과 포리성을 한  $5mm \times 5mm \times 0.6mm$ 인 시료를 만들어 그림 3의 b)와 같이 동편위에 시료를 놓고 텅스텐전극을 압착시켰다. 이를 스위칭 소자라 한다.

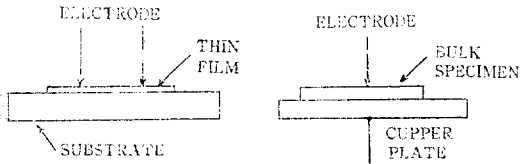


Fig 3. Switching device  
그림 3. 스위칭 소자

스위칭 소자에 높은 전계를 가할 때 선형에서 편차가 생기므로 이를 비음성 도전으로 간주 할 수 있다. 이 효과는 열적 또는 전자적으로 설명된다.

전도상태를 설명하기 위하여 전도율의 급격한 증가를 고려해야 한다.

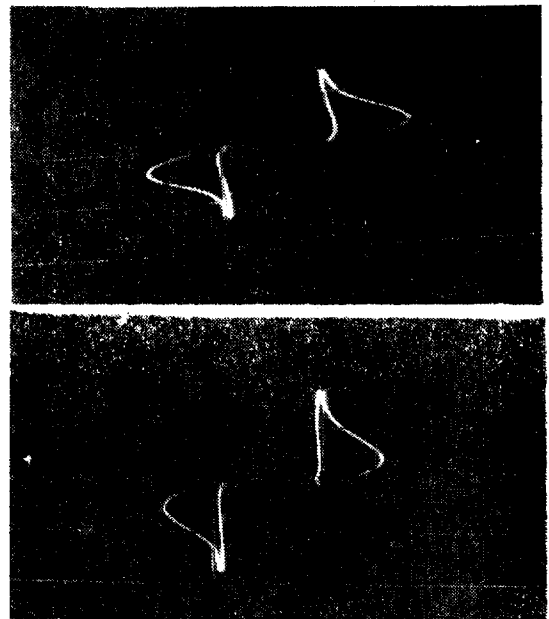
전도율은 근본적으로 캐리어농도와 이동도의 곱으로 나타내므로 스위칭 기구는 농도가 급격히 증가하거나 이동도가 급격히 증가하거나 아니면 양자 다 증가할때 스위칭이 된다. 처음에 전계는 이동단 이상으로 열여기된 어떤 자유캐리어를 가속시킨다. 이 캐리어는 상당히 큰 이동도를 갖지만 실온에서는 극히 낮은 농도를 갖는다. 캐리어가 가속됨에 따라 전계로 부터 에너지를 받아 이동단으로 부터 더 멀리 이동한다. 캐리어가 이동단에 비하여 전기적 활성화에너지 보다 더 큰

에너지를 얻을 수 있다면 다른 캐리어를 이동단 이상 여기시킬 수 있고 자체가 자유로히 날을 수 있는 충분한 에너지를 갖게 된다. 캐리어 농도가 급격히 증가하는 것은 전극이나 충분한 포획으로 부터의 텅넨링으로 생기거나 이동도갑을 통하여 생긴다.

CFO모형이 적절하다면 펄미에너지에서 이동도단까지의 텅넨링이 우세하고 텅넨링되는 홀이 전체의 증가에 따라 지수적으로 증가하므로 발생홀이 재합율을 초과하면 임계전계가 존재하고 캐리어 농도가 급격히 증가한다.

표면전하가 커지고 펄미에너지가 전자기동도를 크게 초과하는 정공이동도의 전도대 이동단보다 가전자대 이동단에 더 가까우면 전계는 전극 근처에서 크게된다. 국부전계에 의해 온도는 상승하고 따라서 도전율은 지수적으로 증가하므로 열이 열전도로 전극에서 발산되지 못해 출열에 의해 온도나 전류가 급격히 상승하여 필라멘트가 형성되며 부저항상태가 된다.

이를 스위칭이라 하고 스위칭될 때 과열로 스위칭소자가 파괴되지 않도록  $37K\Omega$ 의 적열저항( $R_s$ )을 연결하여 60Hz 교류전압을 가했을때  $300^\circ K$ 에서  $10^5 V/cm$  이하의 전계에서는  $10^{-7} A$ 정도로 전류가 거의 흐르지 않았으나 그 이상의 전계가 되면 급격히 전류가 증가하는 스위칭현상이 생겼다. 스위칭이 될 때 V-I 특성을



사 진 4. 스위칭시의 전압-전류 특성  
Vertical : 2V/cm  
Horizontal : X10  
a) :  $R_s = 36.6K\Omega + 400\Omega$   
b) :  $R_s = 9.9K\Omega + 400\Omega$

Photo 4. V-I Curve during Switching

오시스코프(Tektronix 545A)로 관찰한 결과는 사진 4와 같이 대칭으로 생겼다.

사진 4에서 증폭은 37kΩ 중 400Ω에 해당하는 값이고 직열저항이 크면 소자에 걸리는 전압이 커진다. 300°K에서 36.6KΩ+400Ω의 저항을 연결했을 때 1000V에서 스위칭되며 이 순간 13mA의 전류가 흐르고 전압은 500V로 강하하였다. 이때의 V-I 특성은 a와 같고 지지전압(holding voltage)은 140V로 이 지지시의 전류는 1.2mA로 그 이하에서는 불통상태가 되었다. b)는 직열저항이 9.6KΩ+400Ω때의 V-I특성으로 16mA의 전류가 흐르고 직열저항을 10Ω 연결했을 때 V-I특성은 사진 5와 같다. 스위칭상태로 10분후 직열저항이 타버렸고 스위칭소자는 전극부분이 손상되었다. 이때

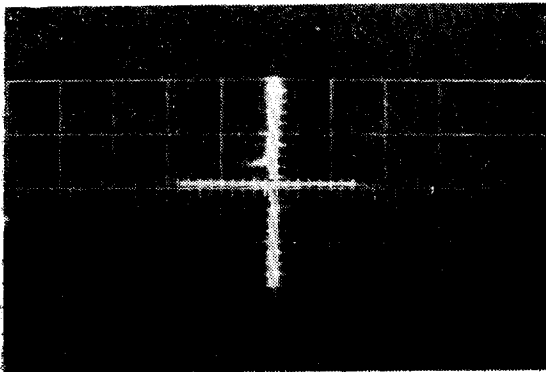


사진 5. Rs=10Ω 때 스위칭 전압 전류특성  
Photo 5. V-I Curve at Rs=10Ω

스위칭소자의 저항은 대단히 낮다. 상전이온도인 232°C 때 비저항이  $8 \times 10^2 \Omega\text{-cm}$ 이고 비저항 시험에서 주위 온도 330°C때 비저항이 20Ω-cm인 경우와 비교할 때 직열저항 10Ω때 필라멘트의 온도도 330°C보다 대단히

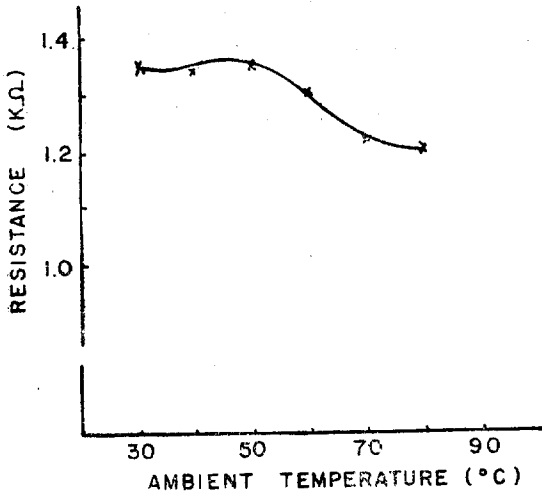


그림 4. 1000V로 동작된 스위칭소자의 저항변화  
Fig 4. Resistance of the Switching devices vs temperature at 1000V

높다고 할 수 있다. Armitage<sup>(3)</sup>에 의하면 대략 900°C 정도이다. 또한 스위칭 문턱전압은 직열저항의 크기에

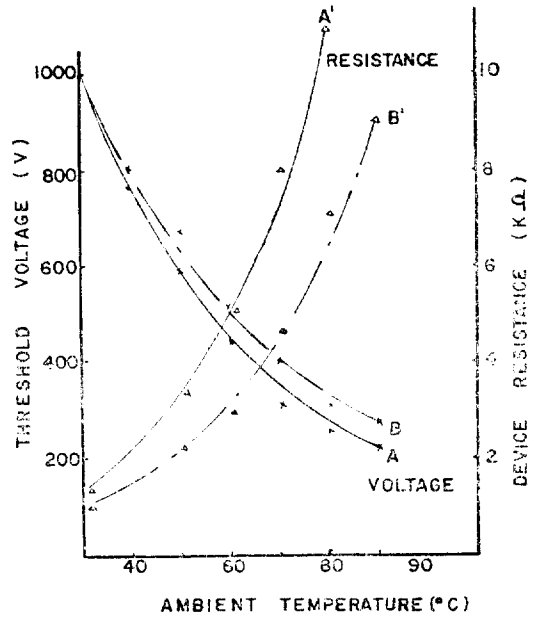


그림 5. 온도대 문턱전압과 스위칭소자의 저항  
A, A' : Rs=37KΩ  
B, B' : Rs=10KΩ

Fig 5. Threshold voltage VS temperature, and Resistance of the switching device

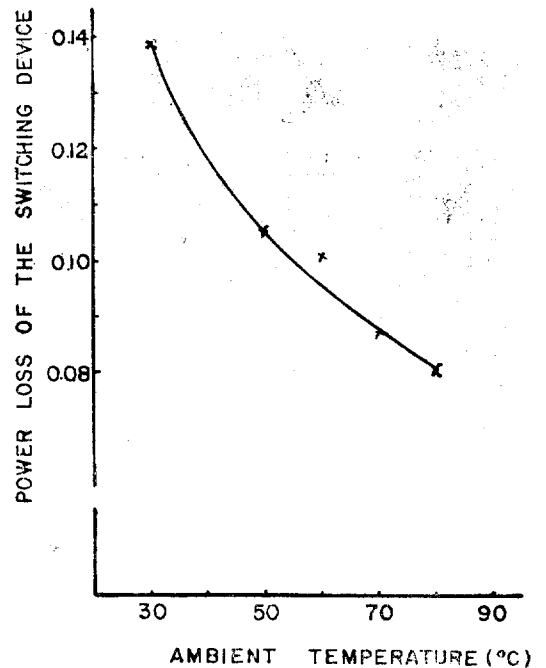


그림 6. 각문턱전압에서 스위칭소자의 손실  
Fig 6. Power loss of the switching device depending upon temperature at each threshold voltage

는 관계없고 다만 이 저항은 전류를 제한하고 스위칭 소자의 전압강하를 좌우한다.

1000V 6GHz. 교류전압에서 스위칭 시킨 후 온도를 올리면서 스위칭 소자의 변화를 보면 그림 4와 같이 온도증가에 따라 소자의 저항이 감소하였다.

스위칭 소자의 주위온도를 증가시키면서 스위칭을 시키면 그림 5의 a, b와 같이 스위칭 문턱전압이 온도 상승에 따라 지수적으로 감소하였고 스위칭소자의 저항은 A', B'와 같이 문턱 전압의 감소에 따라 증가하였다. 이 사실은 필라멘트에서 생긴 열이 외부에서 소자를 가열시키는 일보다 훨씬 높다는 것을 나타낸다. 이때 소자의 전력손실은 그림 6과 같다.

지지(Holding)시에 지지전압과 소자의 저항은 온도의 영향을 별로 받지 않았다.

300°K에서 1000V로 스위칭 시킨 후 입력 전압을 600V, 로 강하시키면 소자의 저항은 전압감소에 따라 증가함을 사진 6에서 알 수 있다.



사진 6. 인가전압에 대한 전류-전압 특성  
a) 1000V b) 600V

Photo 6. V-I Curve according to applied voltage

결론 및 고찰

스위칭이 되기 전에는 비음성이고 임계전류밀도가 초과 될때까지 부저항은 나타나지 않으며 문턱전압보다 큰 전압에서 나타난다. 그 원인은 전극과 반도체의

표면효과로 나타난다고 볼 수 있다. 도전율은  $\sigma = en\mu_n$  로 나타나기 때문에 스위칭은 캐리어 농도가 급격히 변할때 생긴다고 볼 수 있다.<sup>(17)</sup> 스위칭은 전체의 인가로 생기기 때문에 소자에 가하는 전체의 효과를 생각해야 한다. 캐리어 농도가 급격히 증가하는 것은 가해진 전체에서 재료의 도전율에 비례하는 줄열 때문이라 할 수 있다. 특히 칼코게나이드 무정형 반도체의 도전율이 온도증가에 따라 지수함수적으로 증가하기 때문에 줄열은 온도와 전류를 급격히 증가시켜 한번 생긴 열이 너무 커서 열전도로 전극에서 발산시킬 수 없기 때문에 스위칭이 된다고 본다. 따라서 스위칭된 후 전압을 줄이거나 직열저항을 크게 하면 소자의 도전율이 줄어진다.

박막 스위칭소자에서 지지전압이 1 volt정도이고 이때 시료의 저항은 1Ω정도라고 하였으나 덩어리(Bulk 1mm×1mm×0.2mm)로 된 스위칭 소자에서는 스위칭시 외부직열저항이 KΩ단위 때 소자의 저항이 1KΩ 정도이고 지지전압이 140V이다. 이로서 덩어리로 된 스위칭 소자는 박막 소자보다 저항이 커서 문턱전압이 높고 스위칭 소자에서 소비전력이 크다는 결점이 있다 결론적으로

- 1) 스위칭 과정은 가역적이며 극성에 무관하다.
- 2) 일정한 스위칭전압에서는 주위온도 증가에 따라 소자의 저항이 감소한다.
- 3) 소자의 온도가 증가하면 스위칭 문턱전압은 지수적으로도 감소하나 소자의 저항은 지수적으로 증가한다. 그러나 지지시에 전압 및 소자의 저항은 온도에 무관하다.
- 4) 직열저항의 크기와 공급전압에 따라 V-I특성곡선에서 전류의 기울기가 달라진다.
- 5) 직열저항이 작을수록 소자의 저항은 감소한다.  
지지전압은 소자의 두께에 무관하나 직열저항에 따라 결정되고 지지 전압이 유지 되지 않으면 고저항 상태로 복귀한다.

문턱전압은 재료의 조성비에 따라 다르고 상전이온도에 따라  $V_{th} = K \exp[C(T_g - T)]$ 로 변하며 전극 거리에 따라 다르다.

Reference

1. S. R. Ovshinsky, phys. Rev. Lett.21,20(1968) 1450
2. A. D. pearson aud C. E. Miller. Appl. phys. Lett, 14, 9, (1969) 280
3. D. Armitage, D. E. Brodie, and P. C. Eastman, Canadian, J. phys. 49, (1971), 1662
4. K. W. Böwer, J. Appl. phys. 41, 6(1970), 2675

5. M. Kikuchi and Iizima, Appl. phys. Lett. 15 (1969) 323
6. G. Busch, M.J. Gunterodt, H.U. Kunzi and A. Schweiger phys. Lett. 33A(1970) 64
7. N.A. Goryunova and B. T. Kolomiets Zh. Tekhn Fi2 28(1958) 1922
8. A.F. Ioffe and A.R. Regel Prog, Semi, 4 (1960) 237
9. K. Tanaka, solid state communications, 8, (1970) 387
10. K.W. Böwer and G. Döhler, J. Non-crystalline Solids 4, (1970) 573
11. H.L. Uphoff and J.H. Healy, J. Appl. phys. 33(1962) 2770
12. To be published by c. y. park.
13. B.R.B. Milboon and K. prasad. J. vac. sci. Tech. 6 (1969) 632
14. E.A. Fagen and H. J. Fritzsche. J. Non-Crystalline solids. 2(1970) 170
15. S.R. Ovshinsky J. Non-crystalline solids 2 (1970) 99
16. N.F. Mott. Contemp phys. 10.2. (1969) 125
17. D. Adler. Amorphous Semiconductor CRC press. (1971) 99--101p