

論 文

As-Te-Si-Ge 유리질 반도체의 전기전도에 관한 연구

(A Study on Electrical Conduction of
As-Te-Si-Ge Amorphous Semiconductor)

朴 昌 燁* · 王 鎮 錫** · 鄭 鴻 倍***

(Park, Chang Yub · Wang, Jin Suk *and* · Chung, Hong Bay)

要 約

As-Te-Si-Ge 유리질 반도체의 직류 전도도는 실온에서 $3 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \sim 1.5 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이었고 각 시료의 온도 변화에 따른 전도특성은 상전이 온도(Tg) 이하에서 $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT)$ 로 표시할 수 있었다.

또한 실온에서 각 시료의 교류 전도도의 주파수 의존도는 거의 같았으며 직류 전도도에 비해 상당히 높게 나타나서 $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^n$ 으로 표시할 수 있었다.

200KHz 경우에 교류 전도도는 298°K~473°K에서 온도에 무관하고 200Hz 경우에는 433°K에서 부터 십하게 증가하였다.

각 시료는 기억스위칭 현상은 없었고 문지방스위칭 현상만 관찰할 수 있었다.

Abstract

The dc conductivity, ac conductivity and switching effect of As-Te-Si-Ge have been investigated.

The dc conductivity ranged from $3 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ to $1.5 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ at room temperature and was found to be expressed by $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT)$ below the phase transition temperature Tg.

The ac conductivity was much higher than dc conductivity and this result is consistent to experimental formula $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^n$.

In the temperature range of 298°K~473°K, the ac conductivity was independent of temperature at 200KHz. At lower frequencies the ac conductivity increased strongly with temperature. Also, it has been found that all samples showed a threshold switching, but not a memory switching.

1. 序 論

유리질 반도체(amorphous semiconductor)의 스위칭현상(switching phenomena)과 기억현상(memory phenomena)은 1962년 Pearson et al.¹⁾에 의해서 지적되었다. 1968년에는 Ovshinsky²⁾가 As-Te-Si-Ge 4원계 칼코제나이드 유리질(chalcogenide glass)를 사용하여 유리질 반도체의 스위칭현상을 보다 체계적인 이론으로 발전시켰다. 그후 유리질 반도체는 많은 사람들의 연구대상이 되어 왔으며 전자장치소재로서 그 활용

성이 점점 증대해 가고 있는 실정이다.

유리질 반도체중에서 칼코제나이드 유리질(chalcogenide glass)은 전자사진(electrophotography), 적외선 투과창(infrared transmitting window), 스위칭 및 기억소자에 응용할 수 있는 것으로 알려지고 있다³⁾.

본 논문에서는 지금까지 많은 연구자들^{2),4),5)}에 의해 연구가 되어온 As-Te-Si-Ge 4원계 칼코제나이드 유리질 반도체중에서 스위칭현상의 제현도가 높고 전기전도 특성이 비교적 안정된 4가지 조성비를 택하여 온도 변화에 따른 직류전도도, 온도 및 주파수변화에 따른 교류전도도를 측정하고 스위칭 현상에 대해 고찰하여 스위칭소재 재료로서 이용여부를 타진해 보고자 한다.

* 正會員, 延世大學校 電氣工學科
接受日字: 1975年 2月 21日

2. 實 驗

1) 試料의 裝造

As-Te-Si-Ge 4원계 칼코제나이드 유리질 제조에 사용된 원소는 각각 순도가 높은(99.9999%) As(Mitsubishi Metal mining Co.), Te(Asahi Metal Co.), Ge(信越 Co.), Si(信越 Co)이며, $As_{33}Te_{19}Si_8Ge_{10}$ (#1), $As_{30}Te_{19}Si_{11}Ge_{10}$ (#2), $As_{28}Te_{19}Si_{11}Ge_{10}$ (#3), $As_{33}Te_{15}Si_{15}Ge_{10}$ (#4)의 조성비(atomic %)를 갖는 4가지 시료를 만들었다. 위와 같은 각 비율로 평량(weighing)한 각 성분원소를 질산용액으로 세척한 석영과(내경 9 mm)에 투입한 후 진공펌프(Varian 10E High Vacuum system)로 3×10^{-8} Torr까지 베기한 다음 봉합하였다(sealed up). 진공봉합한 석영용기를 전기로(Yamato siliconit furnace 1450°C)에 수평으로 넣어 300°C에서 8시간 반응시킨 후 다시 1200°C로 올려 48시간 방치해 두었다. 그다음 석영용기를 전기로에서 꺼내어 공기중에서 냉각시켰다. 완성된 시료(ingot)는 전도도(conductivity)와 스위칭 실험에 각각 적합하도록 절단하여 lapping 및 polishing하였다. 이 시료들은 X선 분말 회절시험결과 전부 유리질임을 확인하였다.

2) 直 流 傳 導 度 (dc conductivity)

시료를 절단하여 lapping 및 polishing한 다음, 그림 1과 같은 회로를 사용하여 시료의 온도를 298°K에서 533°K까지 증가 혹은 감소시키면서 직류전도도를 측정하여 그림 2와 같은 결과를 얻었다.

시료 #1, #2, #3, #4의 직류전도도는 실온에서 각각 $3 \times 10^{-7} \Omega^{-1}cm^{-1}$, $6.5 \times 10^{-8} \Omega^{-1}cm^{-1}$, $3 \times 10^{-8} \Omega^{-1}cm^{-1}$, $1.5 \times 10^{-8} \Omega^{-1}cm^{-1}$ 이었으며 온도증가에 따른 직류전

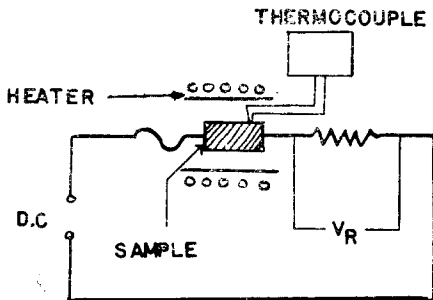


그림 1 직류전도도 측정회로
Fig.1 Circuit for measuring dc conductivity

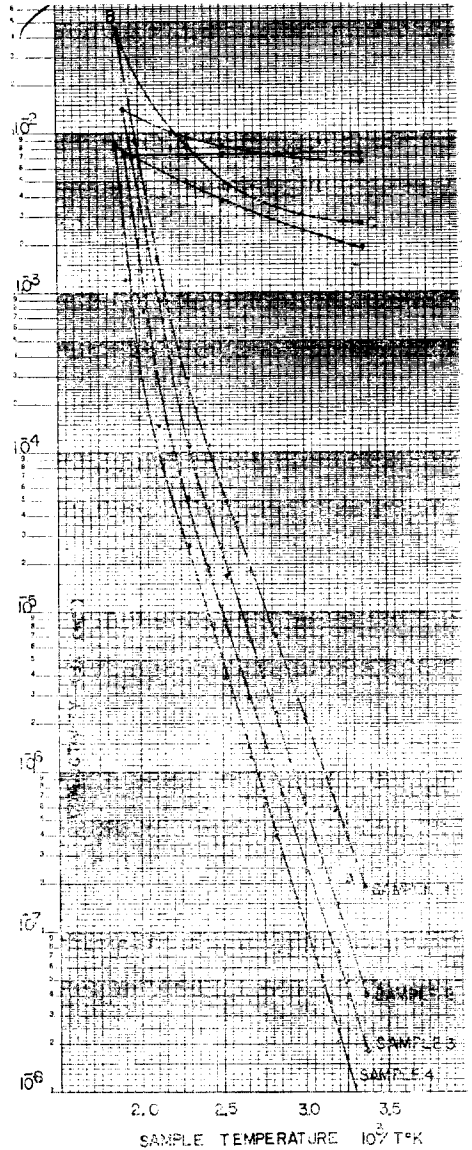


그림 2 직류전도도의 온도의존성
Fig.2 Temperature dependence of dc conductivity

도폭선은 각각 상전이온도(T_g)로 추정이 되는 413°K, 433°K, 453°K, 473°K까지는 거의 지수함수적으로 증가하여

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad \dots\dots(1)$$

여기서 σ_0 : 상수

k: Boltzmann 상수

T: 절대온도

와 같은 실험식²⁾으로 표시할 수 있었다. 상전이온도(T_g)를 알기 위해서는 미분열 분석시험(DTA)을 해야

하지만은 본 실험에서는 이것을 시도치 않았다.

상전이온도를 지나 533°K까지 온도를 증가시킨후 약 60분간에 걸쳐서 실온까지 냉각시킨 경우에는 전도도가 상승할 때와 같이 감소하지 않고 곡선 BC와 같은 높은 전도상태가 되었으며 전도도는 약 $10^4 \sim 10^6$ 배로 증가하였다. 이러한 현상은 상전이온도(Tg)에서 부터 시료표면이 부분적으로 결정화(crystallization)하기 때문이라고 생각된다⁶⁾.

이렇게 결정질화된 시료는 다음에 이야기하는 스위칭 현상이 나타나지 않았으나 시료의 표면을 약 10 μ m 정도로 깎아버린 경우 원래의 전도도가 나타났다.

3) 交流 傳導度(ac conductivity)

Owen과 Robertson⁷⁾은 칼코제나이드 유리질(chalcogenide glass)의 교류전도도는 가청주파수(audio frequency)대역에서 주파수가 증대할수록 증가한다고 보고 하였으며 Lakatos et al.⁸⁾은 주파수 변화에 의한 전도도를 다음과 같이 수식화하였다.

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 + \sigma_1 \dots\dots(2)$$

여기서 σ_0 는 직류전도도이며, σ_1 은 주파수의존 전도도(frequency dependent conductivity)로서

$$\sigma_1 = A\omega^n \dots\dots(3)$$

으로 주어진다.

여기서 A는 상수이며, n는 실온과 10²~10⁵Hz 주파수에서 0.8 < n < 1로 주어진다. σ_1 은 10²~10⁵Hz 주파수에서 온도의 영향을 받는 것으로 알려져 있다⁸⁾.

교류전도도는 그림 1과 같은 회로에 교류전원(audio signeg lanerator)을 공급하여 측정하였다.

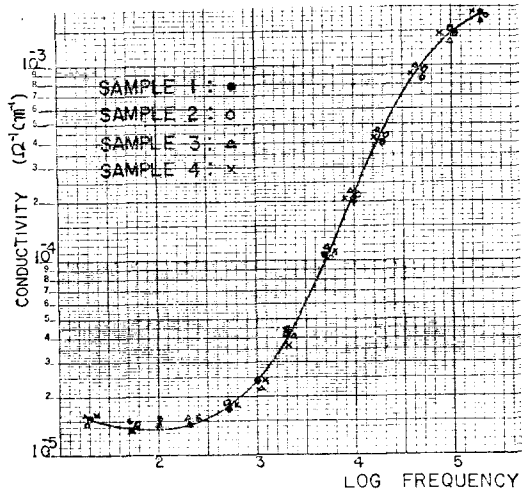
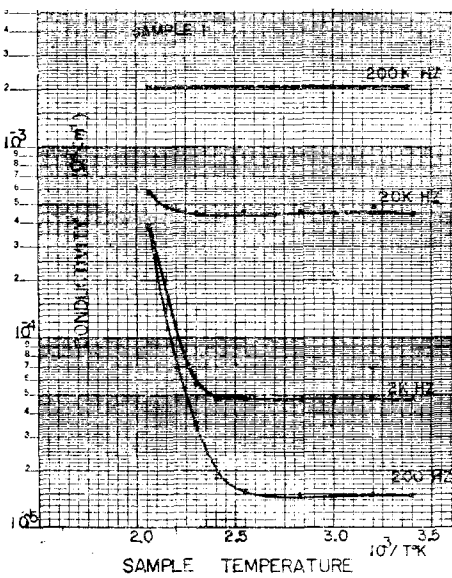
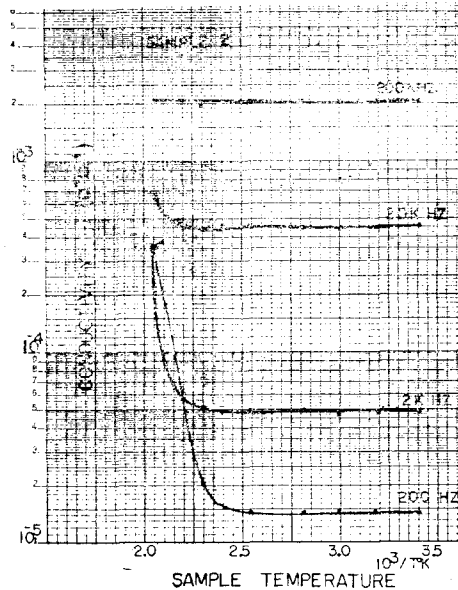


그림 3 교류전도도의 주파수의존성
Fig.2 Frequency dependence of ac conductivity

그림 3은 실온인 경우 20~200KHz 주파수범위에서 전도도를 측정된 결과인데 각 시료는 거의 같은 교류전도특성을 보이고 있으며 20~700Hz 주파수범위에서의 전도도는 일정하나 700Hz 이후부터 200KHz까지는 급격히 증가해서 20~700Hz 경우의 전도도보다 약 100배가 되었다. 예를 들면 #1은 20Hz에서의 전도도는 $1.59 \times 10^{-5} \Omega^{-1}cm^{-1}$ 이지만은 200KHz에서는 $1.95 \times 10^{-3} \Omega^{-1}cm^{-1}$ 이었다. 이러한 현상은 Owen et al⁷⁾의 이론에서 설명된다.



(a)



(b)

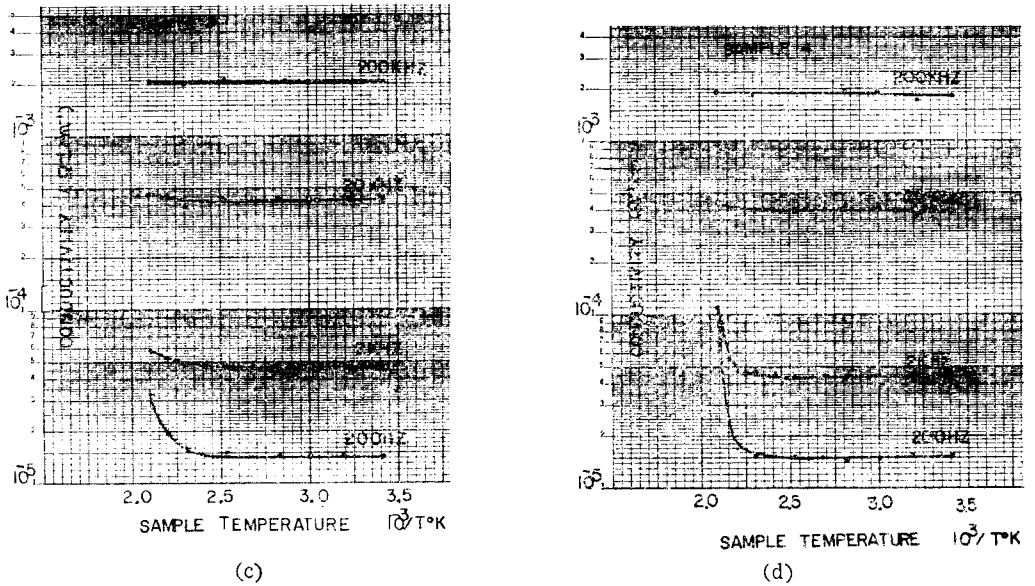


그림 4 교류전도도의 온도 및 주파수의존성 (a) #1, (b) #2, (c) #3, (d) #4
 Fig.4 Temperature and frequency dependence of ac conductivity

그림 4는 온도를 298°K에서 473°K까지 변화시키면서 200Hz, 2KHz, 20KHz, 200KHz에서의 교류전도도를 측정 한 결과이며 각 시료는 거의 같은 전도특성을 보여 주고 있다. 200KHz에서 전도도는 온도변화에 대해서 무관하였으며 20KHz에서 473°K, 2KHz의 경우 433°K, 200Hz 경우 413°K에서 각각 증가하기 시작하는데 주파수가 낮을수록 온도에 민감하고 급격한 증가 현상을 보인다.

본 실험에서 얻은 교류전도특성은 식 (2)의 Lakatos et al.⁸⁾의 실험공식과 잘 일치하고 있다.

4) 스위칭 現象(switching phenomena)

보편적으로 스위칭 현상은 거의 모든 유리질 반도체

에서 나타나는 특이한 현상으로 알려져 있다.

스위칭 현상이란 어떤 소자에 문지방전압(threshold voltage) 이상을 인가할 때 그 소자의 전기저항이 갑자기 떨어지는 현상을 말하며 문지방스위칭(threshold switching)과 기억스위칭(memory switching)으로 나눌 수 있다(그림 5 참조).

기억스위칭이란 어떤 소자에 문지방전압(threshold voltage) V_{th} 이상이 인가되면 소자의 저항이 갑자기 떨어지고 반영구적으로 낮은 저항상태가 계속되는 현상을 말하며 문지방스위칭이란 그 전압-전류특성의 변화가 기억스위칭과 비슷하지만 최소유지전류(minimum holding current) I_h 이하에서는 낮은 저항상태

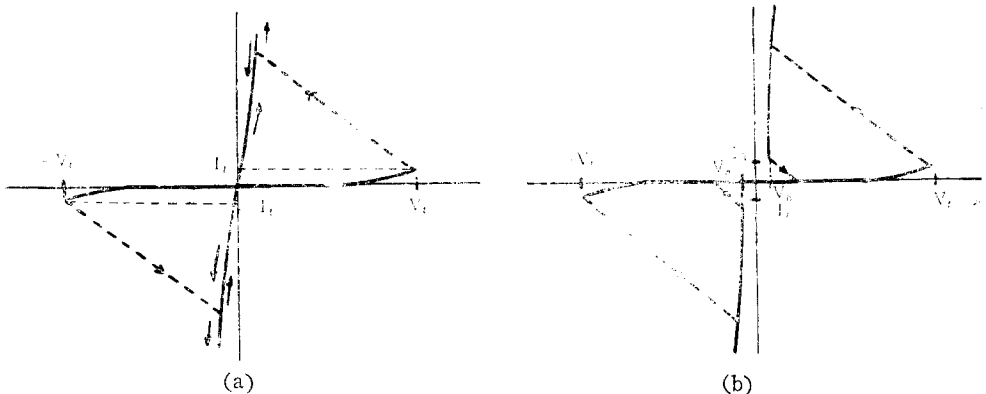


그림 5 (a) 기억스위칭 (b) 문지방스위칭의 I-V 특성
 Fig.5 I-V characteristics of (a) memory switching (b) threshold switching

가 지속되지 않는 스위칭 현상이다. 이러한 스위칭 현상은 전자적기구(electronic mechanism)로 설명되기도 하고 극부적인 상전이에 따르는 결정화통로(filamentary path)가 생긴다는 열효과 이론으로 설명되기도 한다(4),5).

스위칭 시험을 하기 위해서는 0.6×5×5mm 크기의 시료를 준비하여 그림 6과 같은 회로를 구성하였다.

실온에서 시료 #1의 스위칭 현상을 오실로스코프(Tektronix 545A)로 관찰한 결과는 사진 1과 같으며 #2, #3, #4도 이와 같은 스위칭 현상을 오실로스코프로 관찰할 수 있었다.

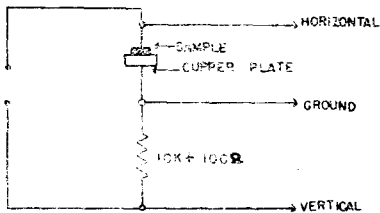


그림 6 스위칭현상 측정회로
Fig.6 Circuit for measuring switching phenomena

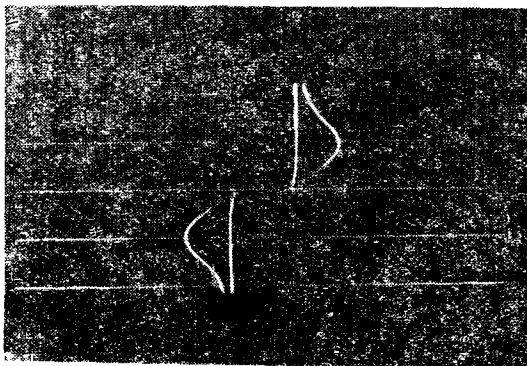


사진 1 시료 #1의 스위칭시 I-V 특성
Photo 1 Switching behaviour of sample #1:
Vertical: 5V/cm Horizontal: ×10

실온에서 시료 #1은 10.1KΩ의 저항을 연결 했을 때 750V에서 스위칭되며 7.9mA의 전류가 흘러 도 통상태가 된다. 스위칭후에 소자와 직렬저항의 단자전압은 95V로 강하되고 이때 시료의 유지전압은 15V, 유지전류는 7.9 mA이고 이 이하에서는 시료가 고저항상태가 된다. 다시 말해서 I_k 이하에서는 저저항상태가 지속되지 않으므로 시료 #1은 기억스위칭이 아니고 문지방스위칭이다.

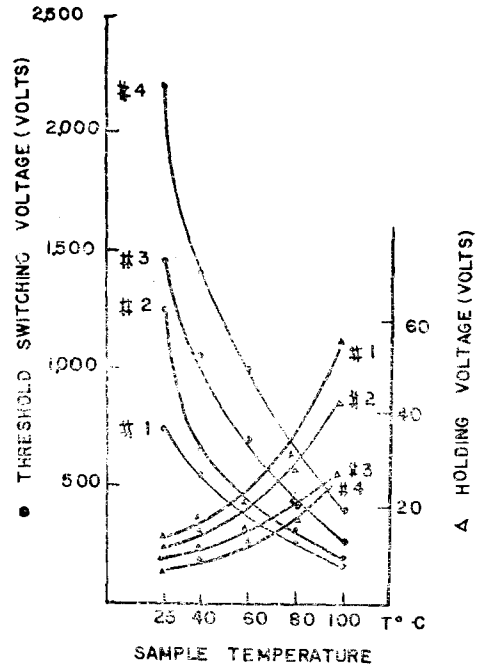


그림 7 문지방전압과 유지전압의 온도의존성
Fig.7 Temperature dependence of threshold switching voltage and holding voltage

시료 #2, #3, #4도 시료 #1과 같이 문지방스위칭만 존재하는 것으로 판명되었으며 각 시료의 온도변화에 따른 스위칭전압과 유지전압의 측정결과는 그림 7과 같다.

그림 7에서 각 스위칭소자의 문지방전압은 온도증가에 따라 지수함수적으로 감소하는 반면, 유지전압이 증가하였다. 이러한 현상은 칸코제나이드 유리질 반도체에서 생기는 특이한 현상으로 필라멘트모양의 전류통과 부분에서 생긴 열이 외부에서 소자를 가열시키는 열보다 훨씬 높기 때문에 저항과 유지전압이 증가하는 것으로 판명되었다¹¹⁾.

3. 結 論

본 논문에서는 $As_{33}Te_{49}Si_{11}Ge_{10}$, $As_{28}Te_{49}Si_{13}Ge_{10}$, $As_{28}Te_{49}Si_{13}Ge_{10}$, $As_{33}Te_{42}Si_{15}Ge_{10}$ 의 4가지 유리질 반도체를 제조하여 전기 전도도와 스위칭 현상을 측정 검토해 보았다.

실온에서 시료 #1, #2, #3, #4의 직류 전도도는 각각 $3 \times 10^{-7} \Omega^{-1}cm^{-1}$, $6.5 \times 10^{-8} \Omega^{-1}cm^{-1}$, $3 \times 10^{-8} \Omega^{-1}cm^{-1}$, $1.5 \times 10^{-8} \Omega^{-1}cm^{-1}$ 이었고 각 시료의 온도 변화에 따르는 전도특성은 상전이 온도(T_g) 이하에서는 지수함수적으로 증가해서 $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT)$ 의 실험식으로 잘 표시할 수 있었다.

상전이 온도(Tg)를 지나 533°K까지 시료의 온도를 증가시킨 다음 실온까지 감소시켰을때 적류전도도는 $2.7 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (#1), $6.6 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (#2), $7.4 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (#3), $1.9 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (#4)로 증가해서 원래의 적류전도도의 $10^4 \sim 10^6$ 배가 되었다. 이러한 현상은 Tg 이후 시료의 표면이 결정질화 하기 때문이며 시료의 표면을 약 10 μm 잘라냄으로써 낮은 전도도의 시료가 되었다. 시료 #1, #2, #4의 적류 전도도는 온도가 감소할때 다소 감소하는데 반해서 시료 #3은 533°K 때의 전도도를 계속 유지하였다. 이러한 차이는 현미경으로 시료의 결정화된 부분을 관찰해서 해석하는 것이 바람직하다.

같은에서 시료 #1, #2, #3, #4의 교류전도도의 주파수 의존도는 그림 3에서 보는 바와 같이 거의 같은 모양으로 변화했다. 20Hz~700Hz 때의 시료 #1의 교류전도도는 $1.59 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 로 적류 전도도의 약 100배이며 200KHz 경우에는 $1.95 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 로 약 10,000배의 높은 전도도를 보여 같이 실험식 $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^n$ 으로 나타낼 수 있음을 알 수 있었다.

또한 그림 4에서와 같이 시료 #1, #2, #3, #4의 온도 변화 및 교류전도도의 주파수 의존도도 거의 같으며 200KHz에서의 전도도는 온도에 무관하고 200Hz에서는 온도 증가에 따라 상당히 심하게 증가해서 주파수가 낮을 수록 온도 변화에 대해 민감한 것으로 나타났다.

조성비(atomic %)에 따라서 적류 전도도는 상당한 차이를 보이고 있는 반면 교류 전도도는 거의 같은 전도특성을 보여 주고 있는데 본 논문에서 이러한 현상을 규명치 못한것이 아쉽고 계속 연구해야 할 문제로 남아 있다.

스위칭 실험에서 각 시료는 전부 문지방 스위칭 현상을 보여 주고 있다. 스위칭 현상은 전자적 기구(electronic mechanism)와 열효과 이론(thermal pinching effect theory)으로 설명되지만 본 실험에서는

상전이 온도(Tg) 이상으로 온도를 올리면 시료의 표면이 부분적으로 결정화되어 전도상태가 좋아지는 것으로 보아 열효과 이론으로 설명하는 것이 적합하다고 생각된다.

이 연구에서 실험결과로 보아 각 시료들은 매우 저현도가 좋은 전도특성을 나타내고 상전이 온도(Tg) 이하에서 뚜렷한 스위칭 현상을 보여 주고 있어 스위칭 소자 재료로서 바로 이용할 수 있다고 믿는다.

參 考 文 獻

1. A.D. Pearson, W.R. Northover, J.F. Dewald and W.F. Peck, Jr., Oral presentation and 1000 word abstract, Electrochem. Soc, Meeting Los Angeles, May 1962. Also J. Electrochem Soc. 109(1962) 243C.
2. S.R. Ovshinsky, Phys. Rev. Letters 21, 1450(1968).
3. Fundamentals of Amorphous Semiconductors, p.2(1972). National Academy of Sciences Washington, D.C
4. M. Kikuchi and Iizima: Appl. Phys. Letters 15 323(1969).
5. H.J. Stocker: Appl. Phys. Letters 15 55(1969).
6. T. Takemori, R. Roy and G. J. McCarthy: J. Appl. Phys, 42, 2577~2578(1971).
7. A.E. Owen and J.M. Robertson, J. Non-Cryst. Solids 2, 40(1970).
8. A.I. Lakatos and M. Abkowitz: Phys. Rev. B3, 1791(1971).
9. Chihiro Hamaguchi, Yoshiro Sasaki and Junkichi Nakai, Japan. J. Appl Phys 9, (10)1193(1970).
10. A.D. Pearson: Journal of Non-crystalline Solids 2(1970).
11. 朴昌燾: 전기학회지 23(6), 49(1974).