

## 論 文

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系 유리半導體의 電氣的特性

正會員 李 康 浩\*

Electric Characteristics of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
Glass Semiconductor

Kang Ho LEE\*, Regular Member

**要 約** 本論文은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系 유리半導體를 研究對象으로 하였다. 이것은 비교적 낮은 溫度에서 만들 수 있고 空氣中에서 취급할 수 있기 때문에 利點이 많다. 素子는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末을 70:30mol%造成比로서 混合하여 電氣爐속에서 800(°C)~1000(°C)로 30分~3時間 加熱하여 만들었다. 이와 같이 만든 素子는 ~10<sup>4</sup>(Ω)정도의 抵抗값을 가졌으며 溫度에 따라 負特性, 스위칭 (switching)特性을 갖는 것을 確認하였고 電氣的特性을 調査하여 等價回路를 提示하였다.

**ABSTRACT** This paper is dealing a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> metal oxide glass semiconductor. This semiconductor is easy to fabricate in the atmospheric condition at relatively low temperature. The element is made like a bead, and platinum segments are used as electrodes. Other kind of metal withstanding high temperature near 1000°C can also be used as electrode. Experiment verifies that the fabricated element has the resistance in the order of about ~10<sup>4</sup> Ω, and shows negative resistance characteristics and switching characteristics with respect to temperature. An equivalent circuit of the element is proposed based on its electrical characteristics.

## 1. 序 論

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, MnO 등 遷移金屬酸化物을 비교적 多量 포함하고 있는 酸化物系유리半導體로는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - TeO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO - TeO<sub>2</sub>, CuO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>, FeO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> 등이 있다. 유리構造는 遷移金屬元素이온(ion) 結合으로 되어 있는 것이 그 特徵이다<sup>(1)</sup>.

1954年 덴튼(Denton), 로슨(Rawson)과 스탠워드(Stanworth)<sup>(2)</sup> 등은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 多量 포함한 유리(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - TeO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - GeO<sub>2</sub>)가 半導體性質을 가지고 있음을 發見했다. 그 후 1962年 벨(Bell)研究所의 피어슨(Pearson)<sup>(3)</sup> 研究陣에

의해 As - Te - I系유리가 半導體性質을 가지며 電氣의 스위칭現象이 있음을 發見했고 같은 해 뉴우커크(Newkirk)<sup>(4)</sup> 등과 칼만(Kallmann)<sup>(5)</sup> 은 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiO 및 ZnO 등 遷移金屬酸化物의 負性抵抗 및 스위칭特性에 대하여 發表했다. 1968年 옴신스키(Ovshinsky)<sup>(6)</sup>가 非晶質半導體의 負抵抗에 대한 導傳特性, 스위칭 및 記憶(memory)特性에 대하여 발표한 이래 이들의 電氣의 特性機構解析 및 그의 特性應用研究가 더욱 활발하게 되었다.

實用的인 면에서도 電氣傳導도의 溫度依存性을 이용한 溫度測定 또는 電子回路의 溫度保償用變換器, 赤外線檢出素子, 電氣傳導도의 壓力依存性을 이용한 高壓力測定用變換器, 電流電壓特性的 非線型을 이용한 스위칭素자와 記憶素子, 半導傳性을 이용한 撮像管的 타아깃(target) 등을 들 수 있다<sup>(7)</sup>.

本論文은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>酸化物유리半導體를 研究對象으로 하였다. 이것은 비교적 낮은 溫度에서 만들

\* 大石工業專門大學通信科

Dept. of Communication Engineering Daeyeu Technical Junior College, Kyungki-Do, 130-14 Korea

論文番號: 83-02 (接受 1983. 1. 17)

수 있고 空氣中에서 취급할 수 있기 때문에 편리한 점이 많다. 素子は 구슬모양으로 만들었으며 電極은 白金電極을 사용하였으나 1000[°C]以下에서 熔融되지 않는 다른 金屬을 電極으로 사용할 수도 있다. 이와 같이 만든 素子は  $\sim 10^8$  [ $\Omega$ ] 정도의 抵抗값을 가졌으며 溫度에 따라 負特性, 스위칭特性을 갖는 것을 확인하였고 電氣的特性을 調査하여 等價回路를 提示하였다.

## 2. 實驗過程

### (1) 半導體유리製造

物質을 유리化하려면 무질서한 原子配列을 그대로 凍結하면 된다. 보통의 유리製法과 같이 熔融되어 있는 상태를 急冷하는 方法이 취해진다. 그 特性은 유리質의 製造過程에 의해 영향을 받는다. 이는 高溫의 유리狀態를 常溫까지 가져오는 技術에 달렸기 때문이다. 高溫에서 試料가 熔融된 狀態에서 電氣傳導度를 測定할 때 半導體性 또는 金屬性 여부를 알 수 있다면 유리半導體를 나타내는 領域이 좀 더 명확하게 될 것이다. 즉 熔融된 狀態에서 半導體의 性質을 갖는 物質을 急冷함으로써 얻어진 그 狀態를 常溫으로 가져올 수 있다면 우리가 구하는 유리半導體가 된다.

製造에 사용한 試料의 純度는  $V_2O_5$  가 98.0[%] 였고  $P_2O_5$  가 97.0[%] 였다. 混合된 試料를 잘 섞어서 黑鉛도가니에 넣어 電氣爐속에서 800[°C]  $\sim$  1000[°C]로 30分 $\sim$  3時間 加熱하였다. 이 때 試料가 精確히 混合되게 20分間隔으로 뒤져 주었다. 電極間隔이 數 $\mu$ m 되도록 固定시킨 다음 2개의 白金線을 液體狀態의 試料에 담갔다가 꺼

낸 다음 기름 속에 넣어 急冷却시킨 결과 潤澤 있는 검은 색을 띤 유리半導體素子를 얻을 수 있었다. 製造한 유리의 短軸直徑은 2.5[mm], 長軸直徑은 4[mm]로서 抵抗은  $10^4 \sim 10^{11}$  [ $\Omega$ ] 정도이고 結晶化된 物質은 수 $\Omega$  정도였다. 표 1은 製造한  $V_2O_5 - P_2O_5$  系유리의 造成比이다. 抵抗値는 유리 속에 함유한  $V_2O_5$ 의 양에 의해서 대개 결정되며 양이 많을수록 抵抗이 적어진다. 유리半導體는 室溫에서  $10^4 \sim 10^8$  [ $\Omega$  cm]의 저항률을 갖는다. 따라서 본 연구에서는 이와 비슷한 抵抗値를 갖는 PV7 Glass를 실험대상으로 하였다.

### (2) 實驗裝置 및 方法

製造한 유리半導體의 特性을 固體狀態에서 測定하기 위하여 유리의 軟化點(245[°C]  $\sim$  355[°C]) 以下の 溫度인 20[°C]  $\sim$  180[°C] 領域에서 測定하였다. 電氣的特性은 그림 1과 같은 測定裝置를 사용하여 X-Y記錄기로 그렸다. 스위칭臨界電壓은 電源의 最大電壓 DC 500[V] 以下에서 測定하였다.

## 3. 結果 및 考察

### (1) 유리半導體의 導傳特性

試料에 가해지는 20[°C]  $\sim$  160[°C]까지의 範圍의 周邊溫度에서 製造한 유리의 抵抗溫度特性을 測定하였다.

그림 2는 素子の 抵抗을 溫度의 變化에 따라 표시하였다. 그 중 實線은 溫度를 增加함에 따라 抵抗의 減少를 對數數금으로 표시한 것이다. 點線은 溫度의 逆數와 抵抗과의 關係를 표시한 선으로 直線임을 알 수 있다. 그리고 溫度를 올리며 測定한 값과 다시 室溫으로 내리면서 얻은 값이 거의 일치하므로 抵抗測定후에도 유리構造는 不變임을 알 수 있다. 그림 2에서 溫度의 增加는 抵抗을 減少시키고 溫度와 抵抗사이의 關係를 式으로 표시하면  $\ln R - \ln R_1 = \frac{B}{T}$  가 된다.

표 1 Prepared  $V_2O_5 - P_2O_5$  glasses.

Glass Number	Molar %		Weight %	
	$V_2O_5$	$P_2O_5$	$V_2O_5$	$P_2O_5$
PV1	10	90	12.46359	87.53640
PV2	20	80	24.26303	75.73696
PV3	30	70	35.45002	64.54997
PV4	40	60	46.07104	53.92895
PV5	50	50	56.16797	43.83202
PV6	60	40	65.77868	34.22131
PV7	70	30	74.93746	25.06253
PV8	80	20	83.67546	16.32453
PV9	90	10	92.02102	7.97897

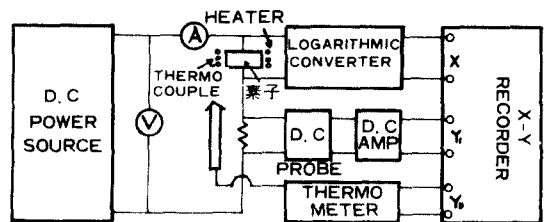


그림 1 電氣的特性測定回路

Block diagram of a measuring circuit.

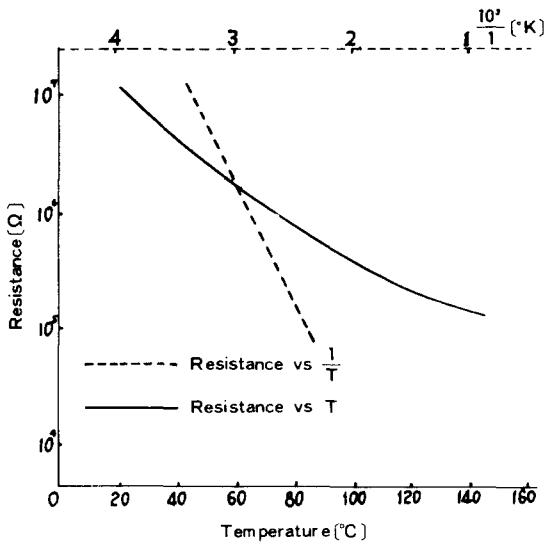


그림 2  $V_2O_5 - P_2O_5$  반도체의 전기저항과 온도의 관계  
The relationship of  $V_2O_5 - P_2O_5$  semiconductor's electrical resistance vs. temperature.

따라서 比抵抗  $\rho$ 와 絶對溫度  $T$ 와의 關係式이  $\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)$ 를 만족하고 있다. 여기서  $k$ 는 볼츠만常數,  $\rho_0$ 는 溫度가  $\infty$ 일 때의 比抵抗이며  $\Delta E$ 는 DC電氣傳導의 活性化에너지이다. 測定한 유리의 活性化에너지는 그림 2에서  $\Delta E = 1.72$  (eV)임을 알 수 있다. 이것은  $V_2O_5$ 의 含有量이 크다는 것을 暗示해 주고 있다<sup>6)</sup>. 이는 素子를 만들 때 酸化雰囲気에서 만들었으며 急冷시키는 과정이 너무 길었음을 말해준다. 그리고 抵抗溫度關係曲線에 의하면 이것은 더어미스터(thermistor)作用을 하는 素子임을 알 수 있다.

(2) 유리半導體의 스위칭現象

유리半導體의 電流電壓特性을 보면 電壓을 增加시킴에 따라 電流가 서서히 增加하다가 臨界電壓  $V_{th}$ 에서 유리半導體의 抵抗減少로 인하여 電流의 急激한 增加와 큰 電壓降下가 생긴다. 이때 高抵抗狀態(off-state)로부터 低抵抗狀態(on-state)로의 스위칭이 일어난다. 드레시호울드 스위칭(threshold switching)은 대체로 電子의理論<sup>9)</sup>과 熱的理論<sup>10)</sup>으로 說明되어진다. 그러나 實際의 경우, 電子의效果와 熱的效果가 동시에 스위칭에 關係되므로 두 效果를 분리시키는 것은 곤란하다. 그러나 S型負性抵抗特性은 熱的理論으로 說明된다. 그림 3과 그림 4에서 보면 周邊溫度에 따라서도 드레시호울드電壓(threshold voltage)

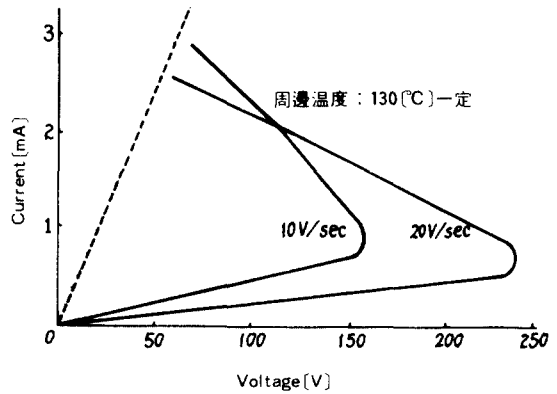


그림 3 電壓印加速度에 따른 電流電壓曲線  
The glass semiconductor I-V characteristic curve vs. increasing rate of voltage.

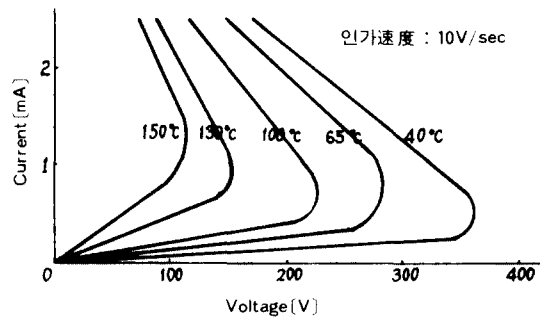


그림 4 一定溫度를 파라미터로한 I-V曲線  
I-V curve of glass semiconductor according to constant temperature parameters.

이 조금씩 달라지며 또 特性曲線도 그 경사가 달라진다. 이것은 熱的理論으로 說明할 수 있다. 즉 熱的理論이란 스위칭素子の 兩電極사이에 電壓을 가하면 電流增加에 의한 焦耳(joule)熱로 인해 電極사이의 부분이 局部的으로 溫度가 높아져서 局部溫度는 유리素子溫度보다 높다. 局部溫度의 增加는 電氣傳導度의 增加 즉 電流의 增加를 가져온다. 특히 그림 3에서 보면 電壓印加速度을 20 (V/sec)으로 한 것은  $V_{th}$ 값이 240 (V)이고 10 (V/sec)인 경우는  $V_{th}$ 값이 160 (V)이었다. 이는 電流가 흐르는 時間이 길기 때문에 焦耳熱로 인한 局部的인 加熱이 생겨서  $V_{th}$ 에 熱的인 영향을 주었다고 간주할 수 있다. 그림 4는 10 (V/sec)의 일정한 電壓上昇速度를 그린 曲線이며 이 曲線에서는 周邊溫度에 따라  $V_{th}$ 가 다른 값을 갖게 되는 것을 보여주고 있다. 또 on狀態에 있던 素子를 급히 電壓을 減少시키면 본래의 上昇曲線과는 다른 經路를 따라 原點에 되돌아

왔다. 이것으로 미루어 볼 때 記憶스위치(memory switch)로서도 작용될 수 있음을 알 수 있다. 이는 電壓下降速度와 溫度冷却速度와의 관계에 起因된다. 그리고 周邊溫度가 150[°C]以上이 되면 계속 on狀態로 되어진다고 볼 수 있다. 電流와 드레시홀드電壓(threshold voltage)과의 관계를 보면 溫度가 높아지면 電流의 값이 큰 곳에서  $V_{th}$ 가 발생하는 것을 알 수 있다. 대개 電流와 드레시홀드電壓과의 관계를  $I = e^{-\alpha V_{th}}$ 의 값을 갖는 것이 觀測된다. 물론 周邊溫度  $T$ 와 드레시홀드電壓  $V_{th}$ 사이에도  $V_{th} = -\beta T + C$ 에 만족되는 관계가 있다. 그러므로  $I_{th} = I_0 e^{\alpha T}$ 의 식이 近似的으로 성립되는 것이 特性曲線으로부터 짐작할 수 있다.

(3) 素子の 周邊溫度와 電流와의 關係

그림 5는 素子에 一定電壓을 가하고 溫度를 可變시켰을 때 흐르는 電流를 그린 曲線이다. 이 曲線에서도 熱的인 現象을 補完해 주고 있음을 알 수 있다. 즉 溫度가 上昇함에 따라 흐르는 電流도 上昇한다. 이는 素子の 抵抗값이 溫度에 따라 적어지고 있다는 性質과 일치한다. 그러나 等電壓點을 그려보면 電流  $I$ 와 溫度  $T$ 사이의 관계는 앞의 드레시홀드電壓  $V_{th}$ 와 溫度  $T$ 사이의 관계처럼 直線關係가 안 되고 印加電壓이 낮으면 電流를 飽和시키는 溫度가 높아지는 것도 알 수 있다.

(4) 스위칭素子の 等價回路

그림 6은 周邊溫度를 可變시키면서 抵抗과 周波數와의 관계를 나타낸 曲線이다. 周波數가 500[Hz]以下에서는 임피던스의 값이 溫度에만 관

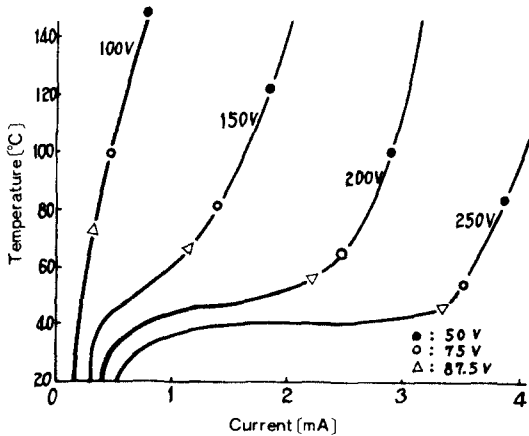


그림 5 周邊溫度와 電流의 關係曲線  
The current curve relative to ambient temperature vs. voltage parameters.

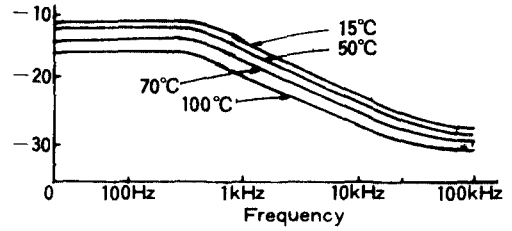


그림 6 周波數와 溫度에 따른 抵抗曲線  
The frequency characteristic curve according to ambient temperature.

계가 되고 周波數의 영향을 거의 받지 않았으나 500[Hz]로부터 15[kHz]까지는 周波數의 영향을 많이 받고 있었다. 즉 임피던스가 急激히 減少하는 現象을 보여 주었으며 15[kHz] 以上에서는 溫度의 영향도 없고 또 周波數의 영향도 거의 받지 않았다. 이상을 종합할 때 이 素子の 等價回路는 그림 7과 같다고 생각할 수 있다. 즉  $L$ 의 값이 극히 적을 경우 수kHz以下에서는 임피던스값이 0에 가깝고 그 이상에서는 무시할 수 없는 直列 $L$ 이 된다. 素子の 全体임피던스  $Z$ 는  $Z = r + j\omega L + \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega C}$  이므로  $\omega$ 가 500

[Hz]보다 적은 周波數에서는  $1/R$ 에 비하여  $\omega C$ 가 극히 적으므로 무시할 수 있어서  $Z$ 는 周波數의 영향을 받지 않는  $r+R$ 의 값만으로 된다. 그러나 500[Hz]以上에서는  $C$ 의 값이 무시되지 않으므로 全体임피던스는 並列캐패시턴스때문에 減少現象이 나타나게 된다. 그래서 500[Hz]~15[kHz]사이에는 캐패시턴스의 영향을 많이 받으므로 全体임피던스는 減少하게 된다. 그러나 15[kHz]以上에서는 直列 $L$ 의 영향이 커지기 시작하여 캐패시턴스의 영향을 상쇄하게 된다. 이때  $1/R$ 은  $\omega C$ 보다 극히 작은 상태이다. 이 때의 全体임피던스  $Z$ 는  $r$ 만의 값으로 된다. 따라서 그림 6에서 볼 때  $r$ 은 溫度에 따라서 거의 변화가 없는 성분이라고 생각되며  $R$ 은 溫度에 극히 민감한 성분이라 생각된다.

한편 그림 8 (a)의 回路에 矩形波를 가할 때 出

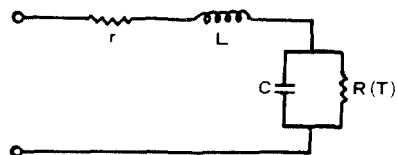


그림 7 等價回路  
Equivalent circuit.

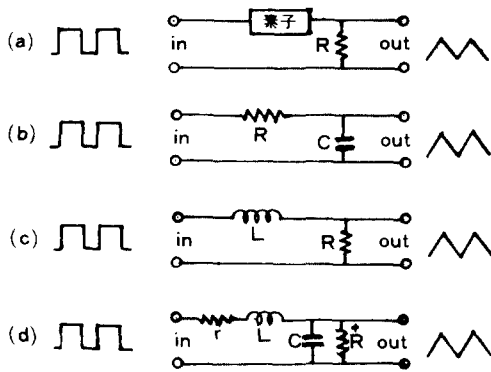


그림 8 矩形波電壓을 인가했을 때의 出力波形  
The out-put waveform when applying rectangular pulse wave voltage.

力波型이 그림 (b), 그림 (c)에 矩形波를 인가했을 때 그 出力波型이 앞의 경우와 같은 것으로 미루어 볼 때 그림 (d)와 같이 두 回路를 重疊해서 만든 回路에 矩形波를 인가했을 때 出力波型은 역시 그림 (a)에 矩形波를 인가해서 얻은 出力波型과 같음을 알 수 있다. 이것으로 볼 때 유리 半導체素子의 等價回路를 그림 7과 같다고 結論 지을 수 있다. 그림 7에서 抵抗 R이 負抵抗이 될 수 있으나 이 경우는 CNR (current controllable negative resistance)이므로 入力端에 캐패시턴스의 容量을 300( $\mu$ F)정도를 並列接續하여 直流電壓을 인가하면 發振現象이 나타나지만 抵抗溫度關係曲線에서 기울기가 완만하므로 發振現象이 충분치 못하고 振幅이 극히 적은 5[Hz] 정도의 周波數가 觀測되었다. 이는 素子를 還元性空陶氣에서 熔融하여 急冷시키면 發振現象이 큰 것을 얻을 수 있음도 알았다. 끝으로 Q미터로 素子의 캐패시턴스를 測定해 보았더니 常溫에서 4 [pF]였고 溫度를 90[ $^{\circ}$ C]加熱했을 때 素子의 캐패시턴스는 10[%]정도 增加했음을 實驗적으로 확인하였다. 이에 대한 物理的인 究明은 研究課題로 남겨 두었다.

#### 4. 結 論

이제까지의 實驗結果와 考察로 다음과 같은 結論을 내릴 수 있다.

- (1) 酸化物유리半導체素子의 電氣의特性은 製造過程의 冷却速度에 크게 의존한다.
- (2) 抵抗과 溫度關係에서 볼 때 이 素子는 負特性더미스타(thermistor)作用을 하는 素子이다.

- (3) 유리半導체素子의 드레시호울드電壓(threshold voltage)은 熱의效果가 크게 作用한다.
- (4) 印加電壓의 速度에 따라서 드레시호울드電壓의 값이 달라진다.
- (5) 그림 3, 그림 4로 미루어 볼 때 드레시호울드 스위칭(threshold switching)과 記憶스위칭(memory switching)素子로서 사용될 수 있을 可能性이 보인다.
- (6) 周波數가 500[Hz]以下에서는 임피던스의 값이 溫度에만 관계되고 500[Hz]~15[kHz]에서는 周波數의 영향을 받고 15[kHz]以上에서는 溫度의 영향도 없고 周波數의 영향도 받지 않는 것으로 볼 때 素子는 그림 7과 等價이다.

#### 參 考 文 獻

- (1) 朴昌燁, "유리半導체," 電氣學會誌, 第24卷第4號, pp. 6-10, 1975.
- (2) E. P. Denton, H. Rawson and J. E. Stanworth, "Nature," vol. 173, pp. 1030, 1954.
- (3) A. D. Pearson, W. R. Northover, I. E. Dewald and W. F. Peck, Jr. "Advances in glass technology," Plenum Press, N. Y., pp. 357, 1962.
- (4) T. F. Newkirk and G. D. Hedden, Am. Ceram. Soc. Bull., vol. 41, pp. 281, 1962.
- (5) H. E. Kallman, Proc. IRE 50, pp. 2138, 1962.
- (6) S. R. Ovshinsky, Phys. Rev. Lett, vol. 21, pp. 1450, 1968
- (7) 李忠熙外 "遷移金屬酸化物系유리半導체에 관한 研究(I)," 새물리, 第15卷第3號, pp. 180-186, 1975年9月.
- (8) 李忠熙外 "遷移金屬酸化物系유리半導체에 관한 研究(II)," 새물리, 第15卷第4號, pp. 226-233, 1975年12月.
- (9) H. K. Henishe, E. A. Fagan and S. R. Ovshinsky, "A qualitative theory of electrical switching processes in monostable amorphous structures," Jr. Noncryst. Solids, vol. 4, pp. 538-547, 1970.
- (10) A. C. Warren, "Reversible thermal breakdown as a switching mechanism in chalcogenide glasses," IEEE Trans. ED-20, pp. 123-131, 1973.

李 廣 浩 (Kang Ho LEE) 正會員

1953年 3月 18日 生

1976年 2月 : 東亞大學校 工科大學電子工學科卒業(工學士)

1978年 2月 : 東亞大學校 大學院電子工學科卒業(工學碩士)

1978年 3月~1979年 2月 : 盛智工業專門大學通信科專任講師

1979年 3月~1980年 9月 : 仁川工業專門大學通信科助教授



1982年 3月~現在 : 大石工業專門大學通信科在職中