

Fe_{1+x}V_{2-x}O₄ Spinel의 負性抵抗特性 (Negative Resistance Characteristics of Fe_{1+x}V_{2-x}O₄ Spinel)

李 吉 植* · 孫 炳 基** · 李 鍾 德***

(Lee, Gil Sik, Sohn, Byung-Ki and Lee, Jong Duk)

要 約

Fe₂O₃와 V₂O₃를 적당한 mole比로 혼합하여 H₂-CO₂ 雰圍氣 중 1,100°C에서 10시간씩 5~6회 反復燒成하여 Fe_{1+x}V_{2-x}O₄ Spinel을 제조하였다. 제조된 시편의 온도에 대한 抵抗率을 측정하고 이로부터 活性化에너지를 구해서 시편의 導電機構를 고찰하고, x, 주위온도, 시편의 두께 및 印加電壓 上昇率에 대한 I-V 특성 곡선을 얻어서 負性抵抗 發生機構의 解明을 試圖하였다. Fe_{1+x}V_{2-x}O₄ spinel의 導電은 주로 B자리의 Fe²⁺와 Fe³⁺사이의 電子 hopping에 起因되며, 負性抵抗은 filament形의 通電路에 起因되는 熱的現象이라 생각된다.

Abstract

Fe_{1+x}V_{2-x} spinels were prepared by sintering the well-ground stoichiometric mixtures of Fe₂O₃ and V₂O₃ at 1,100°C under H₂-CO₂ atmosphere. The activation energy for electrical conduction decreases with increasing amount of iron. The tendency of activation energy depending on the amount of iron contained clarifies that the electrical conduction of the spinel is mainly due to electron hopping between Fe²⁺ and Fe³⁺ ions at B sites. In the experiment for negative resistance characteristics, the threshold voltage (V_{th}) for the samples is related to ambient temperature, thickness and raising rate of applied voltage. V_{th} decreases as temperature increases while V_{th} increases linearly with thickness and V_{th} increases linearly with the raising rate of applied voltage in semi-logarithmic scale. These results lead to a conclusion that current paths mainly formed by thermal breakdown are ascribed to the negative resistance phenomena. Applying this property, these vanadium iron spinels may be used for switching elements.

1. 序 論

1915年 W.H. Bragg¹⁾는 MgAl₂O₄의 結晶構造를 밝히고 이를 spinel이라 하였다. spinel은 A[B₂]O₄의 형식으로 표시되고, O_h²⁻-Fd3m (cubic) space group에 속한다. spinel은 그 結晶構造가 비교적 좋은 對稱性을 가지고 있으며, 또한 電氣的 및 磁氣的으로 흥미있는 성질을 가지고 있어서 많이 研究되어 왔다. spinel 구조를 가진 물질 중에서 가장 잘 알려진 것은 ferrite이다. 1963年 Rogers 등²⁾은 Fe_{1+x}V_{2-x}O₄ spinel에 대하여

導電率을 測定하고 導電機構가 “collective-localized” 형이라고 주장하였으나, 1976년 Lee 등³⁾은 Mössbauer 실험결과로부터 導電機構는 “hopping”형이라고 주장하였다.

負性抵抗에 대해서는 1962년 Newkirk 등⁴⁾ 및 Kallmann⁵⁾은 NiFe₂O₄, NiO 및 ZnO 등 遷移金屬酸化物의 負性抵抗 및 switching 특성을 발표하였으며, 1968년 Ovshinsky⁶⁾가 非晶質半導體의 負性抵抗特性, 導電 switching 및 memory 특성에 대하여 발표한 이래 이들 特性機構 및 特性應用研究가 더욱 활발하게 되었다. 그 후 添加物을 加한 Fe₂O₃燒結體, ferrite燒結體 및 ferrite 單結晶등의 酸化鐵系와 ZnO-MnF₂系 燒結體 및 ZnO-MgO-MnO系 燒結體등의 酸化亞鉛系, NiO薄膜, TiO₂薄膜 및 Nb₂O₅薄膜등의 酸化物薄膜系의 각종 磁

*準會員 慶北大學校 工科大學

**正會員 "

***正會員

Dept. of Engineering Kyungbook Univ.

接受日字: 1977年 8月 18日

器負性抵抗의 연구가 활발히 전개되어 왔으며²⁾, vanadium 酸化物의 負性抵抗 特性에 대한 研究도 發表되었다⁸⁻¹⁰⁾.

본 연구에서는 $Fe_{1+x}V_{2-x}O_4$ spinel 試片을 製造하고, 溫度에 대한 抵抗率의 特性, 活性化에너지의 x 依存性, 그리고 주위온도, 試片의 두께, 印加電壓의 上昇速度에 대한 電流-電壓特性을 측정하였으며, 이들 결과로부터 이 spinel의 導電機構 및 負性抵抗 發生機構를 밝히고, 아울러 負性抵抗 素子로서의 적용 가능성에 대해서 考察하였다.

2. 理 論

spinel의 한 單位晶은 32개의 陰이온이 稠密立方構造를 이루고 있으며, 最隣接 陰이온 4개로 둘러싸인 틈(interstice) 즉 倍位數 4인 4面體 中央자리 64개와 陰이온 6개로 둘러싸인 倍位數 6인 8面體 中央자리 32개를 포함하고 있는데, 이중 4面體 中央자리(A자리) 8개와 8面體 中央자리(B자리) 16개 만이 金屬이온이 차지하고 있다¹¹⁾. 그림 1은 A 및 B자리와 隣接 陰이온을 표시하고 있다. A 및 B자리는 여러가지

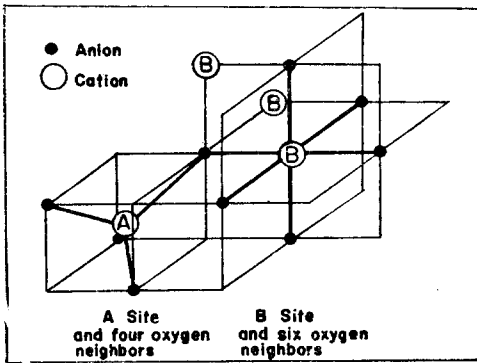


Fig. 1. Relation between A and B site via O^{2-} in the spinel structure.

金屬이온으로 채워질 수 있는데 이 陽이온들의 分布는 Coulomb에너지, Born反撥에너지, 陽이온 배열 에너지, 陰이온分極과 磁氣相互作用에너지 등에 의하여 결정된다. 이에 대한 이론적 연구가 상당히 진전되어 있는데 특히 結晶場論^{12,13)}, 分子軌道論¹⁴⁾, 또는 部分共有結合을 勘案한 理論¹⁵⁾등을 spinel에 적용하여 金屬이온들이 A 및 B자리 중 어디로 들어 갈 것인지를 가려주는 site preference에너지를 계산하고 있다.

1963년 Rogers等²¹⁾이 $Fe_{1+x}V_{2-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$)에 관해서 磁化度 測定, X線回折, 化學的成分分析 및 導電率 測定등에 의하여 처음으로 체계적 調査를 실시하고 陽

이온의 分布를 $Fe^{2+}[Fe_2^{2+}V_4^{1-}V_{2-2x}^{2+}]O_4$ 라고 주장하였다. 또한 Rossiter¹⁶⁾는 실온에서 Mössbauer 실험으로부터 $F_2^{2+}[Fe_2^{2+}V_{2-x}^{3+}]O_4$ 를 제안하였으며, Bernier와 Poix¹⁷⁾는 格子常數, 酸素媒介變數 및 磁氣能率로부터 $Fe^{3+}[Fe^{2+}V^{3+}]O_4$ 를 유도했다. Wakihara 等¹⁸⁾은 格子常數, 磁氣能率 및 Curie溫度의 測定으로 부터 유도된 $Fe_2^{3+}Fe_{2-x}^{2+}[Fe_2^{2+}V_{2-x}^{3+}]O_4$ 를 제안했으며, Lee等³⁾은 Mössbauer 실험결과로부터 陽이온 分布를 $Fe^{2+}_{0.94-1.06x}Fe^{3+}_{0.06+0.56x}[Fe^{2+}_{0.5x}Fe^{3+}_{0.5x}V^{2+}_{0.06+0.06x}V^{3+}_{1.94-1.06x}]O_4$ 로 결정하여 이론치와 측정치를 비교하고 格子常數, 酸素媒介變數, 磁氣能率 및 Curie常數 등의 측정치와 비교하여 그들의 陽이온 分布가 正當함을 證明하고 이를 利用하여 磁氣의 構造를 推定하였다.

Goodenough 等²²⁾이 抵抗率로부터 活性化에너지를 구하였으며, 이것은 $V^{3+}-V^{2+}$ 의 거리 R 에 依存하며 $3d$ 副殼의 電子들이 collective-localized형이 된다고 주장하였다. 가장 가까운 陽이온사이의 臨界거리(R_c)는

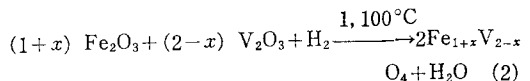
$$R_c = [3.05 - 0.03(Z - Z_{Ti}) - 0.04J(J+1)] \text{Å} \quad (1)$$

로 주어진다. 여기서 Z_{Ti} 와 Z 는 각각 titanium과 全量子數 J 를 갖는 遷移金屬 양이온의 原子番號이다. $Fe_{1+x}V_{2-x}O_4$ 의 경우는 $x=0.11$ 일때 $R_c=2.97 \text{Å}$ 이 되고, $x < 0.11$ 이면 collective이고, $x > 0.11$ 이면 localized라 설명하고 있다.

負性抵抗素子の 特性에 대해서는 Fritzsche¹⁹⁾가 4종류 즉 (a) 負性抵抗, (b) switching, (c) memory를 갖는 負性抵抗 및 (d) memory를 갖는 switching으로 分類하였다. 그리고 부정저항의 發生機構는 avalanche 降服과 같은 電子의 理論^{4,20)}과 熱的降服現象과 같은 熱的理論^{21,22)}에 의해서 설명되고 있다. 열적이론에서는 素子에 電壓을 印加하면 試片의 電極사이에 필라멘트 모양의 通電路가 형성되어 대부분의 電流가 이곳으로 흐르게 되고, Joule熱에 의하여 그 영역의 온도가 급히 上昇하므로 通電路部分의 抵抗率이 급격하게 저하하여 負性抵抗을 나타낸다고 설명하고 있다.

3. 實 驗

Fe_2O_3 와 V_2O_3 를 適當한 mole比로 달아서 잘 섞고, 燒結하므로써 $Fe_{1+x}V_{2-x}O_4$ spinel을 제조하였다. 試片의 제조과정에 따른 化學組成은 다음 식(2)와 같다.



H_2-CO_2 雰囲気에서 燒成溫度 $1, 100^\circ C$ 로 하여 10時間씩 5~6회 反復燒成하므로써 單一相을 얻을 수 있었다

이것은 X線回折과 溫度에 대한 抵抗率變化的 측정으로부터 確認되었다. agate 질구를 사용하여 적당량의 Fe₂O₃ (Baker, 99.9%)와 V₂O₃ (K&K, 99.9%)를 잘 혼합하여 지름 1인치 석영관에 넣어 反復燒成하였는데, 4~5회까지는 粉末狀의 試料를 석영도가니에 넣었고, 마지막 회에는 壓力 50,000psi로 지름 5mm인 圓板形으로 加壓成形하여 Pt板 위에 얹어 燒成하였다. 試片의 두께는 저항율의 溫度依存性調查를 위해서 3.0~4.0mm로 하였고, 부정저항 측정용으로는 0.2~3.0mm로 하였다. 燒成時의 溫度上昇率은 10°C/min정도

였고, 冷却은 爐속에서 自然冷却하였다. 電極은 silver paint (Hickok社製)를 사용하였다. 抵抗率의 溫度依存性은 -80°C~150°C의 온도범위에서 조사하였으며 負性抵抗特性은 function generator의 삼각파 전압을 증폭하여 電源으로 써서 X-Y記錄計로 I-V特性曲線을 얻어서 조사하였다.

4. 結果 및 考察

그림 2는 製造한 spinel試片에 대한 抵抗率(ρ)의 溫度依存性을 나타내고 있는데, x를 媒介變數로 하여 絶

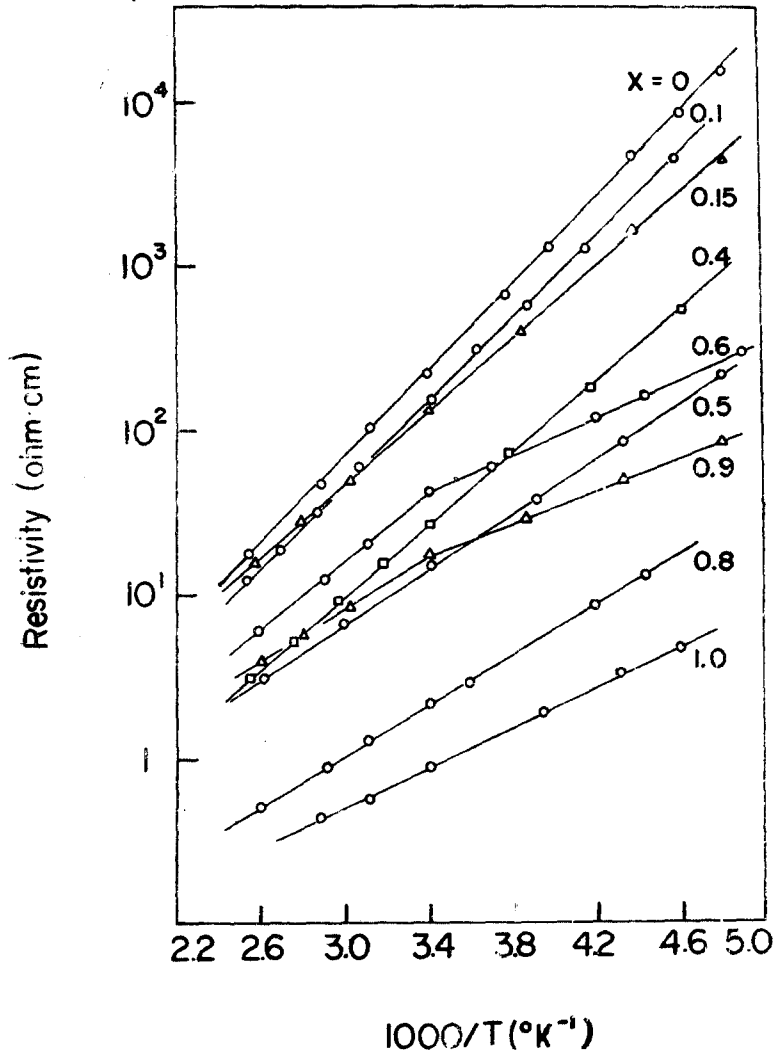


Fig. 2. Resistivity vs. temperature. This curves used to obtain the activation energy.

對溫度(T)의 逆數의 함수로 抵抗率을 나타낸 것이다. 모든 試片들은 온도가 올라감에 따라 抵抗率이 감소하는 NTCR (negative temperature coefficient of resistance)特性을 갖는 半導體들임을 보여주고 있다. 그림 2에서의 直線들은 다음 식 (3)

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3)$$

를 잘 만족시켜 주고 있다. 여기서 k 는 Boltzmann 常數이고 E_a 는 活性化에너지이다. x 가 증가함에 따라 抵抗率은 감소하고 直線의 기울기 또한 감소하고 있다 특히 x 가 0.6과 0.9인 경우에 대해서는 20° 근처에서

어떤 遷移現象을 보여주고 있다. Lee等²³과 wakiyara等¹⁷은 磁氣的으로 Curie온도를 측정하였는데, $x=0.6$ 인 경우에는 Curie온도가 9°C 로 측정되었다. 이와같은 보고들을 참작하면 電子의 磁氣的의 遷移가 電氣的으로 어떤 遷移의 영향을 주는 것으로 생각되고 $x=0.9$ 에서도 이와 비슷한 경향이 있으나 磁氣的 Curie온도와는 차이가 많아서 그 원인을 확인할 수가 없었다.

그림 2의 直線의 기울기로부터 活性化에너지 E_a 를 구하여 x 에 대하여 그리면 그림 3과 같다. 이 그림에서 점선은 Goodenough等²³의 實驗結果이고, 실선은 오차 표시가 있는 본 실험결과와의 경향을 나타낸 것으로 Fe

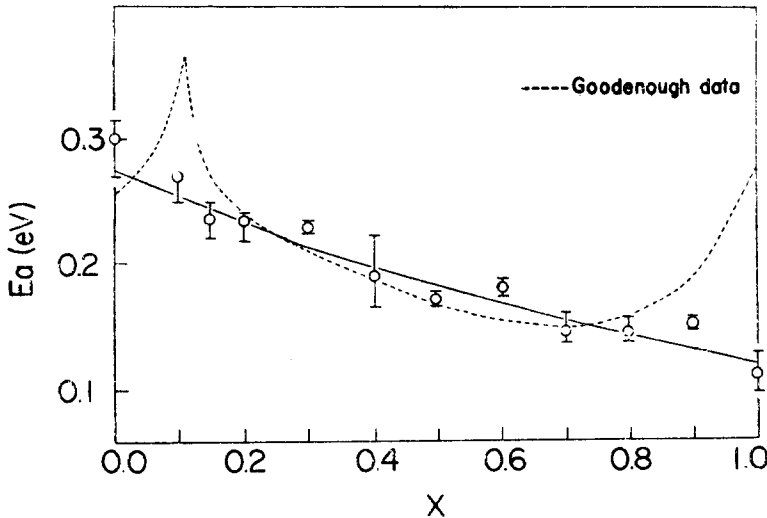


Fig. 3. Compositional dependence of the activation energy.

의 量이 많아질에 따라 活性化에너지가 점차 감소하는 경향이다. 그런데 본 실험의 결과가 Goodenough 등이 보고한 결과와는 $x=0.1$ 및 $x=1.0$ 부근에서 상당한 差異를 나타내고 있다. 理論에서 소개한 바와 같이 Goodenough 등은 이와같은 자기들의 결과를 설명하기 위해서 식 (1)에 의하여 $V^{3+}-V^{3+}$ 사이의 臨界거리 R_c 를 계산한 결과 2.97\AA 이었는데, X線回折에 의한 측정치는 $x=0.11$ 일때 V^{3+} 이온 사이의 임계거리가 2.97\AA 으로 이론치와 一致하였다. 그래서 導電機構는 $x < 0.11$ 이면 collective형 즉 band형이고, $x > 0.11$ 이면 localized형 즉 hopping형이라고 주장했다. 한편 Sawaoka等²³은 試片를 加壓하므로써 V^{3+} 이온 사이의 거리를 줄여서, 臨界거리가 되었을 때 Goodenough 등의 결과를 얻고자 하였으나 그러한 變化를 볼 수 없었다. 또한 Lee等²³은 Mössbauer 실험으로 부터 양이온 분포를 얻었는데, x 가 커질에 따라 A자리에 Fe²⁺가 감소하

고 반면 Fe³⁺가 증가하며, B자리에 Fe²⁺와 Fe³⁺가 거의 같은 量씩 증가하고 V³⁺는 감소한다. 그들은 이 실험에서 Fe^{2.5+}의 電荷狀態가 발견되어서 Fe²⁺와 Fe³⁺와의 사이에 電子 hopping이 있다는 것을 확인하였다. 본 실험의 결과에서 x 의 증가 즉 Fe含量的의 증가에 따라 導電率이 커지고 活性化에너지가 감소하는 것은 B 자리에 Fe²⁺와 Fe³⁺가 x 가 커질에 따라 증가하여 電子 hopping이 많이 일어나서 導電率이 增大하므로 이와같은 결과가 생기는 것으로 생각된다.

4-2. 負性抵抗

그림 4는 組成 x 에 대해서 threshold 電壓(V_{th}), threshold 電流(I_{th}) 및 V_{th} 와 I_{th} 를 곱한 threshold 電力(P_{th})의 값들을 나타낸 것으로 x 가 커짐에 따라 V_{th} 는 감소하고 I_{th} 는 증가하며 P_{th} 는 거의 일정한 편이다. x 가 0.6이상에서는 試片의 저항이 너무 작아 負性抵抗特性을 조사할 수 없었다. 그림 5는 두께 0.48mm의

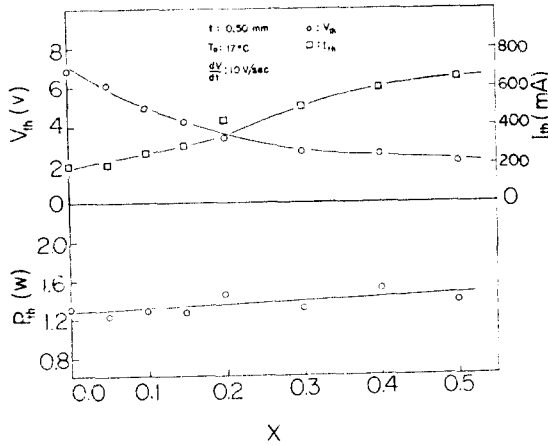


Fig.4. x dependence of the threshold voltage, the threshold current and threshold power at room temperature for the sample with 0.5mm thickness (t). The raising rate of the applied voltage, dV/dt , is 10V/sec.

$x=0.1$ 인 Fe_{1.1}V_{1.9}O₄試片의 주위온도에 대한 I-V 특성곡선을 X-Y記錄計로 그린 것이다. 주위온도가 상승함에 따라 V_{th} 는 점차 감소하고 I_{th} 는 증가하는 경향이다. 그림 6은 FeV₂O₄試片의 두께를 변화시켜서 threshold전압을 조사한 것이다. 0.22mm에서 3.0mm까지의 두께범위에서는 試片의 두께가 두꺼워짐에 따라 V_{th} 가 일차적으로 증가하는 現象을 보이고 있다. 그림 7은 室溫에서 FeV₂O₄와 Fe_{1.1}V_{1.9}O₄의 印加電壓의 上昇率의 變化에 대한 V_{th} 및 P_{th} 를 圖示한 것이다. 橫軸의 電壓 上昇率을 對數 눈금으로 하였을 때 적어도 실험치를 얻은 범위에서 그래프는 직선으로 나타났다. 전압을 빨리 인가할 수록 V_{th} , I_{th} 및 P_{th} 는 모두 증가하나, I_{th} 는 그 증가율이 비교적 작다.

Fe_{1+x}V_{2-x}O₄ spinel의 負性抵抗特性에 대해서 組成 x 에 따라 P_{th} 의 變化가 거의 없고 주위온도 상승에 대해서는 P_{th} 가 완만하지만 증가했으며 두께의 증가에 대해

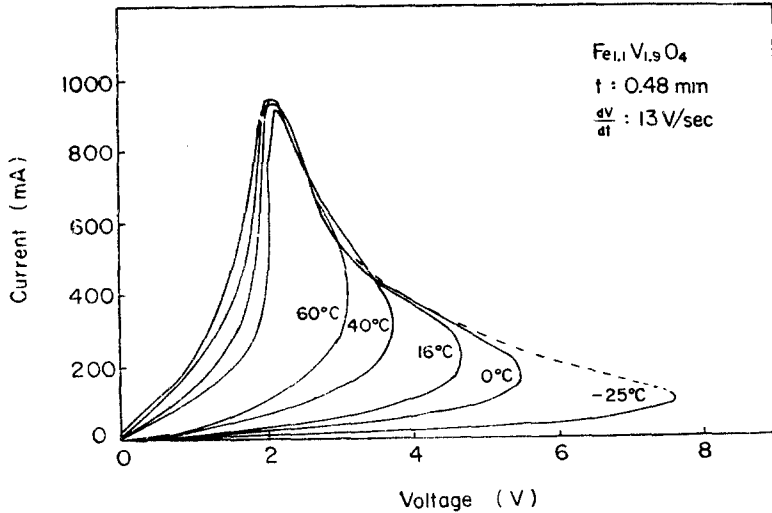


Fig.5. Temperature dependence of the I-V characteristics.

서 試片의 抵抗이 一次적으로 증대한다는 점, 그리고 印加電壓의 上昇率에 따라서 P_{th} 가 증가한다는 사실을 관측할 수 있었다. 이러한 결과는 負性抵抗의 發生機構가 avalanche降服과 같은 電子的 模型보다는 熱的 模型임을 강하게 뒷받침해 준다. 또 부정저항을 나타낸 시편에 silver paint를 칠해 만든 電極의 表面에는 작고 노란 반점이 나타났으며, 또 표면의 전극을 제거하고 잘 연마한 후 현미경으로 관찰하면 靑黑色의 작은 通路部分을 확인할 수 있었다. 즉 시편의 약한 부분에 微細한 필라멘트 모양의 通路가 형성되어 대부분의 전류가 이곳으로 흐르고 Joule熱에 의하여 이 導電部分의 온도가 급격히 상승하게 되므로 저항이 감

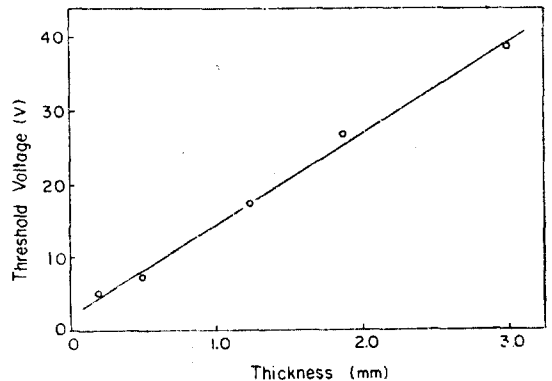


Fig.6. Thickness dependence of the threshold voltage.

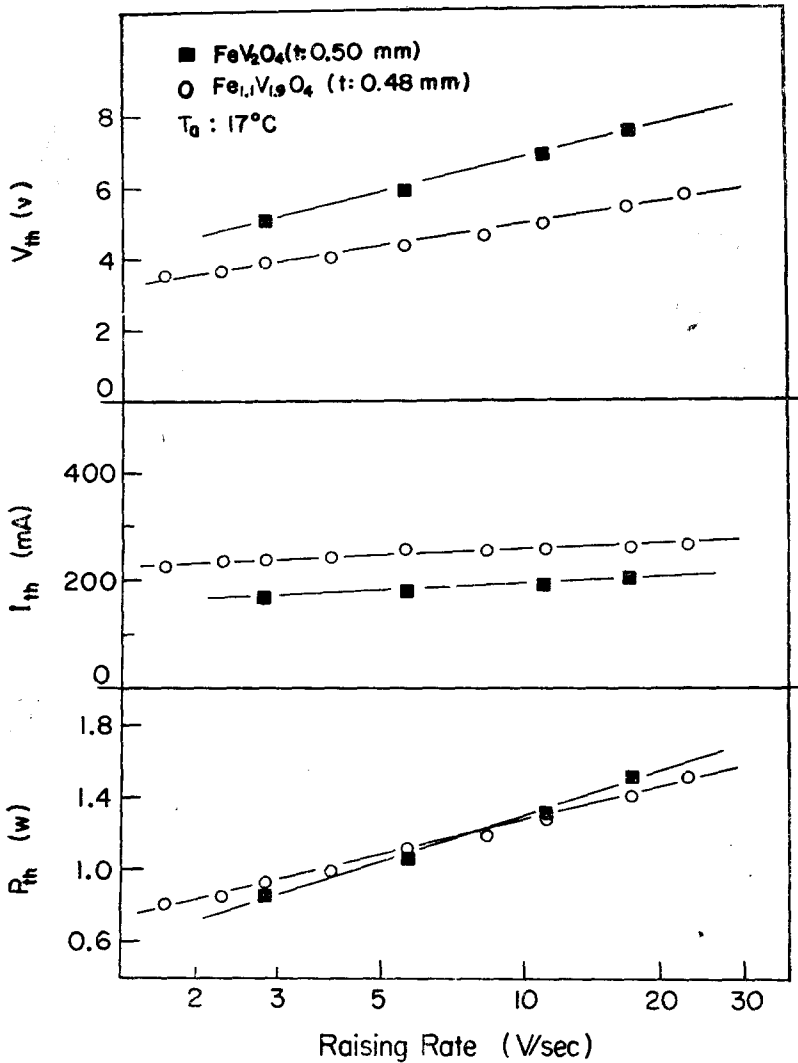


Fig.7. Threshold voltage, threshold current and threshold power vs. the raising rate of applied voltage.

소되어 負性抵抗特性을 나타내게 된다. 이상의 결과를 미루어볼때 $Fe_{1+x}V_{2-x}O_4$ spinel은 負性抵抗素子材料로서 개발될 수 있는 可能性을 보여주고 있다.

5. 結 論

活性化에너지는 x 의 증가에 따라 감소하였으며 導電機構는 B자리에서의 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 사이의 電子 hopping에 의한 現象으로 Fe의 含量이 증가함에 따라 hopping의 量이 많아져서 導電率이 키지고 活性化에너지도 감

소한다.

組成 x 의 증가와 주위온도의 상승에 대해서 threshold電壓은 감소하였으며 試片의 두께의 增大와 印加電壓의 上昇率에 따라서는 threshold電壓이 증가하였다. 負性抵抗의 發生機構는 熱的인 現象으로 通電路에 기인한다고 생각된다.

參考文獻

1. Bragg W.H., Nature 95, 561 (1915).

2. Rogers D.B., Arnott R.J., Wold A. and Goodenough J.B., J. Phys. Chem. Solids 24, 347(1963).
3. Lee J.D. and Schroerer D., J.Phys. Chem. Solids 37, 739 (1976).
4. Ovshinsky S.R., Phys. Rev. Lett. 21, 1450 (1968).
5. Newkirk T.F. and Hedden G.D., Am. Ceram. Soc. Bull. 41, 281 (1962).
6. Kallmann H.E., Proc. IRE 50, 2138 (1962).
7. 一ノ瀬 昇 外 2 人, 電子材料 2, 50 (1977).
8. Berglund C.N., IEEE Trans. ED-16, 432(1969).
9. Duchene J.C., Terrailon M.M., Pailly M. and Adam G.B., IEEE Trans. ED-18, 1151 (1971).
10. Vezzoli G.C. and Napier A., J. Appl. Phys* 44, 5426 (1973).
11. Gorter E.W., Philips Res. Repts. 9, 29⁵ (1954).
12. McClure D.S., J. Phys. Solids 3, 311 (1957).
13. Dunitz J.D. and Orgel L.E., J. Phys. Chem. Solids 3, 20 (1957).
14. Blasse G., Philips Res. Repts. Suppl. 1(1964).
15. Goodenough J.B. and Loeb A.L., Phys. Rev. 98, 391 (1955).
16. Rossiter M.J., J. Phys. Chem. Solids 26, 775 (1965).
17. Bernier J. and Poix P., Ann. Chim. 2, 81 (1967).
18. Wakihara M., Shimizu Y. and Katsura T., J. Solid State Chem. 3, 478 (1971).
19. Fritzsche H., IMB J. Res. Dev. 13, 515(1969).
20. Cohen M.H. and Fritzsche H., Phys. Rev Lett. 22, 1065 (1969).
21. Warren A.C., IEEE Trans. ED-20, 123(1973).
22. Owen A.E. and Robertson J.M., IEEE Trans. ED-20, 105 (1973).
23. Sawaoka A., Miyahara S., Nagasaki H. and Minomura S., Solid State Comm. 3, 155 (1965).

論 文 著 者 紹 介

吳 明(正會員)



1940年 3月 21日生
 1962年 陸軍士官學校 卒業
 1966年 서울工大 電子工學科 卒業
 1970年 뉴욕주립大學院 工學 碩士
 1972年 同大學院 工學博士
 現在 陸軍士官學校 電子工學科長

李 吉 植(準會員)



1953年 2月 9日生
 1975年 慶北工大 電子工學科 卒業
 1977年 慶北大 大學院 電子工學科 卒業
 現 在 慶北大學校 工科大學 講師

金 鳳 烈(正會員)



1932年生
 1958年 延世大 理工大 電氣工學科 卒業
 1960年 延世大 大學院 電氣工學科 卒業
 1974年 延世大에서 工學博士學位
 1961年~現在 延世大 電子工學科 教授

崔 富 貴(正會員)

1937年 12月 19日生
 1960年 漢陽工大 電子工學科 卒業
 現在 東亞大學校 전임강사

유 환 빈(準會員)



1949年 8月 15日生
 1975年 仁荷工大 電子工學科 卒業
 1977年 延世大 産業大學院 卒業
 1974~現在 金星電氣 株式會社

朴 漢 奎(正會員)

電子工學會誌 第13卷第5號 參照

孫 炳 基(正會員)

電子工學會誌 第13卷第4號 參照

李 鍾 德(正會員)

電子工學會誌 第13卷第4號 參照

金 鍾 勳

동의공업전문학교 전임강사