

## 산화물 소결체에서 전기적 Switching 기구

조 동 산 · 김 화 택  
전남대 과학교육과 · 전남대 물리학과  
(1978년 5월 21일 접수)

### Electrical Switching Mechanism of the Sintering Oxides

Tong-San Cho, \* Wha-Tek Kim  
Dept. of Science Education, Chonnam Univ., \*Dept. of Physics, Chonnam Univ.  
(Received May 21, 1978)

#### ABSTRACT

Sintering oxide which was prepared by sintering at 1200°C the mixture of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 2:1 mol ratio, showed 1st electrical switching and stable 2nd switching when D.C. voltage was applied.

This electrical switching mechanism was known to be thermal mechanism from dependence of environmental temperature of threshold Voltage(Vm), Current(I<sub>m</sub>) and the conductivity of the current filament of the sintering oxide.

#### 1. 서 론

산화물에서 부성저항을 수반한 전기적 Switching 현상은 ZnO를 포함한 복합산화물 소결체<sup>1)</sup>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 소결체<sup>2)</sup>, CuO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함한 ZnO 소결체<sup>3)</sup>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막<sup>4)</sup>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체<sup>5)</sup>, 철이금속산화물을 포함한 Glass<sup>6)</sup>, Cu<sub>2</sub>O 단결정<sup>7)</sup>, ZnO 박막<sup>8)</sup>, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 소결체<sup>9)</sup>, TiO<sub>2</sub> 박막<sup>10)</sup>, Li-Ferrite<sup>11)</sup>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 단결정<sup>12)</sup>, CuO 다결정<sup>13)</sup>, ion을 교환시킨 Glass<sup>14)</sup>, VO<sub>2</sub> 단결정<sup>15)</sup>, Cadmium Boracite 단결정<sup>16)</sup> 등을 포함한 많은 산화물에서 발견되었으며 최근 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Varistor 기<sup>17)</sup> 전자소자로 응용성이 확대됨에 따라 많은 연구가 계속 이루어지고 있다. 한편 산화물에서 일어나는 전기적 Switching 기구의 설명도 전자적 기구<sup>6)</sup>와 열적기구<sup>18)</sup> 도입되어 Glass 상태인 경우 전자적 기구로, 소결체인 경우<sup>19)</sup> 열적으로 설명이 가능하며 용융상태인 경우 전자적기구와 열적기구를 증복하여 설명할 수 있다<sup>20)</sup>.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 모체로 하여 만든 소결체에서는 Forming 시 발생하는 고열로 인하여 소결체가 용융됨으로 전류통

로가 생기며 전류동로에 모여있는 물질이 냉각될때 공기중의 산소를 흡착함으로써 전기적 Switching과 Memory 효과가 나타난다고 보고하고 있으며<sup>21)</sup> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 포함한 소결체에서 전기적 Switching 기구는 열적기구로 설명할 수 있음이 보고된 바 있다<sup>22)</sup>.

본 논문에서는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 포함한 복합산화물(2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 소결체에서 일어나는 전기적 Switching 기구를 규명하기 위하여 전기적 Switching 특성을 측정하여 열적이론과 비교검토해 본 결과 전기적 Switching 기구가 열적기구에 의한 것을 밝혔으므로 보고한다.

#### 2. 실험

##### 2-1 시료제작

日本 三洋和化學 제품인 고순도  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말(99.99%, 제조번호 No. 36669)과 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말(99.999%, 제조번호 No. 34443)을 2:1의 Mol 비로 혼합하여 mixing 한 후 공기중에서 630°C로 일차 소성하여 냉각시켰다. 일차소성된 시료를 분쇄하여 성형기에 넣고 3 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 직경 1cm, 두께 3mm로 된 원판으로 성형시

켜 공기 중에서 4시간 동안 1250°C로 소결하여 산화물 소결체를 만들었다. 만들어진 소결체는 표면이 흑색으로 X-Ray 회절선으로 분석해본 결과  $Fe_3O_4$ 를 포함한 복합산화물( $2Fe_2O_3 \cdot 1Sb_2O_3$ ) 소결체로 나타났다. 열전방법으로 측정된 전도형은 n형으로 반도체의 특성을 갖고 있었다.

소결체의 표면을 1500번까지의 SiC paper로 고루연마한후 끝이 뾰족한 Tungsten 전극을 1mm 간격으로 세워 device를 만들었다.

2-2 특성측정 방법

전기적 Switching 특성은 직류전압을 인가하여 측정했으며<sup>23)</sup> 대표적인 Switching 특성은 그림 1과 같다. 전류-전압 특성의 온도 의존성은 균일한 온도를 유지하기 위하여 항온조내에 시료를 넣고 측정했으며 항온조의 온도는 Fe-Constantan 열전대를 사용하여 측정했다.

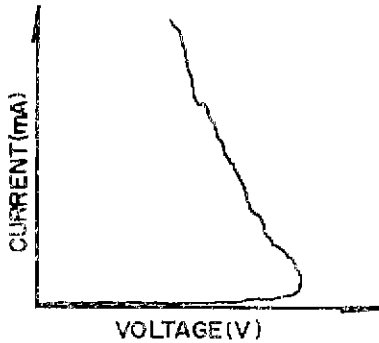


Fig. 1 Switching effect of the oxide device.

3. 실험결과와 고찰

3-1 전압-전류 특성

실온에서 측정된 전압-전류 특성은 그림 2와 같다. 산화물 소결체 device에 처음 직류전압을 인가했을 때 200volt 정도에서 그림 2의 곡선 1과 같이 1st Switching이 일어나며 전류는 급격히 증가한다. 인가전압을 제거한 후 device가 냉각되어 실온에 도달된 다음 다시 전압을 인가했을 때 그림 2의 곡선 2와 같이 2nd Switching이 52.4volt(6.92mA)에서 일어났다.

1st Switching 시 전압-전류 특성이 p-i-n device에서 Lampeet<sup>23)</sup>가 예언한 것처럼 A점에서 C점으로 이동하지 않고 Filamentary Conductin<sup>24)</sup>과 같이 A점에서 B점으로 이동되어 흥미있는 현상이 나타나고 있다.

복합산화물 소결체에서 이러한 현상은 전극으로부터 주입된 전류에 의해 Joule 열이 발생하고 전압이 증가

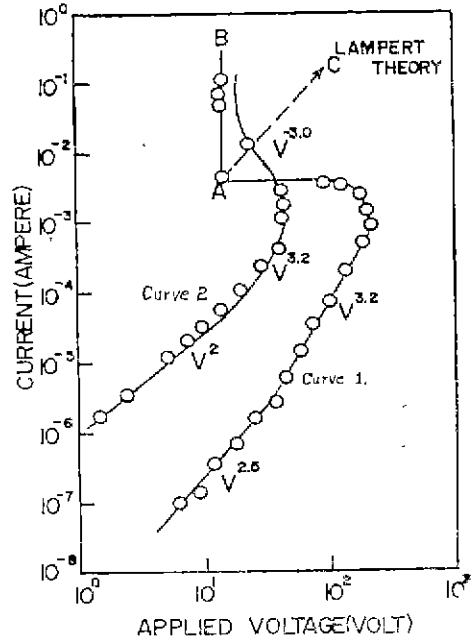


Fig. 2 V-I Characteristics of the oxide device.

함에 따라 Joule 열이 증가하여 산화물 소결체의 온도가 증가되어 전극과 전극사이의 표면이 용융됨으로  $CuSb_2O_4$ <sup>25)</sup>에서와 같이 전기적 Switching이 일어난다고 생각할 수 있다. 용융된 전극사이의 통로에 Fe 산화물이 Zone melting 시 불순물이 한곳에 모이는 기구<sup>26)</sup>에서와 같이 모여서 device를 냉각시킬 때 냉각되어 전류통로에 해당하는 current filament을 만든다고 볼 수 있다. 이러한 생각은 1st Switching이 일어나는 과정을 Chalcogenide 유리<sup>27)</sup>에서와 같이 관찰해 보면 device에 전압을 인가한 후 인가전압을 증가시키면 양전극 부분이 먼저 용융되고 양전극 부분의 용융체가 전극 중앙점을 향하여 성장해 가다가 용융체가 결합할 때 1st Switching이 일어나며 인가전압을 제거할때 용융된 중앙부분에 current filament가 성장된다. 다시 전압을 인가하여 2nd switching을 일으키면 current filament 표면을 관찰해 보면 용융현상이 나타나지 않고 device의 온도만 상승하는 것으로 보아 타당하다고 볼 수 있다.

이 2nd Switching 시 Switching 전압과 전류를  $V_m=52.4$ volt,  $I_m=6.92$ mA로 하여 그림 2의 곡선 2를  $V/V_m, I/I_m$ 으로 규격화시키면 그림 3과 같다. 그림 3의 선은 부록에 있는 (13)식에 의한 이론적 곡선이며 점은 그림 2의 곡선 2의 점을 규격화 시킨 것이다. 열적이론으로부터 출발한 이론적인 (12)식과 실험결과가 잘 일치하는 것은 산화물 소결체 device에서 전

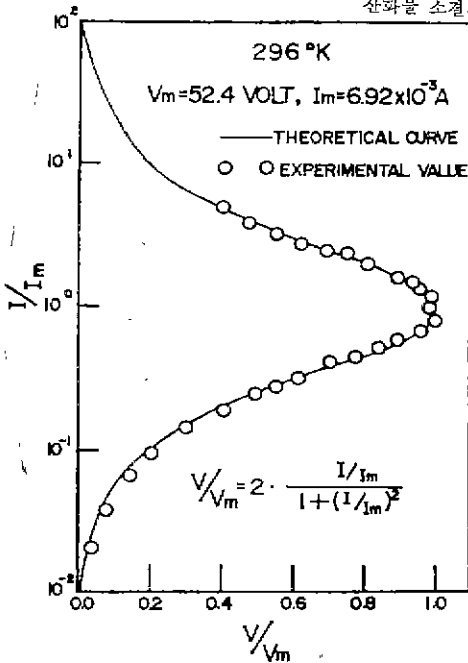


Fig. 3 Theoretical thermally switching normalized current voltage curves for cylindrical case and experimental value.

기적 switching 현상이 열적효과에 의함을 알 수 있다.

3-2 current filament의 전도도의 주위온도 의존성

1st Switching 후 양전극 사이에 형성된 Current Filament를 평면에 point contact 전극을 설치했기 때문에 직경  $2r_0 = 0.04\text{cm}$ , 길이  $h = 0.1\text{cm}$ 의 반원주로 생각하

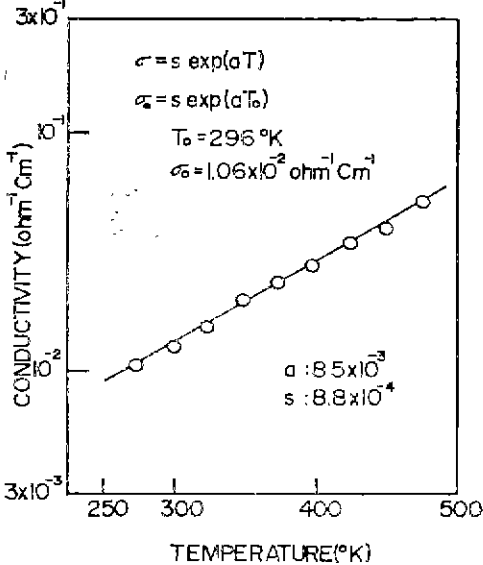


Fig. 4 Temperature dependence of the current filament conductivity.

던 부분에서의 같은 열전도 방정식을 도입할 수 있다.

주위온도를 증가시킬 때 Current Filament의 전기전도도는 그림 4에서와 같이 부록 (2) 식으로 변화되었으며 그림 4의 곡선으로부터 측정된  $\sigma_0$ 는  $296^\circ\text{K}$ 일때  $1.06 \times 10^{-2} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 였고  $a = 8.5 \times 10^{-3}$ ,  $S = 8.8 \times 10^{-4}$ 였다.

산화물 소결체 device에서 얻어진  $V_m$ ,  $I_m$ ,  $\sigma_0$ ,  $a$ ,  $r_0$ ,  $h$ 의 값을 부록 (11)식에 대입하여 풀면 산화물 소결체의 열전도도는  $K = 5 \times 10^{-3} \text{ W/cm deg}$ 로 주어진다. 이 값은  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 20Wt% 첨가한 Glass에서 열전도도가  $K = 8.36 \times 10^{-3} \text{ W/cm deg}^{28)}$ 인 것과 비교해보면 타당한 값이라고 생각할 수 있다.

3-3  $V_m$ ,  $I_m$ 의 주위온도 의존성

2nd Switching의 threshold voltage  $V_m$ 과 threshold current  $I_m$ 의 주위온도 의존성은 그림 5와 같다.  $296^\circ\text{K}$ 에서  $V_m = 52.4\text{volt}$ ,  $I_m = 6.92\text{mA}$ 이던 것이 주위온도가 상승하여  $450^\circ\text{K}$ 가 될 때는  $V_m = 26.99\text{volt}$ 로 감소했고  $I_m = 13.4\text{mA}$ 로 증가했다.  $V_m$ 과  $I_m$ 은 부록 (11)식에서  $\sigma_0 = \text{sexp}(aT_0)$ 로 바뀌어 주면 그림 5의 선과 같으며 실험치인 점이 이 선상에 있어 이론과 실험이 일치함을 알 수 있고 이 결과로부터 (3-1)에서와 같이 전기적 switching 현상을 열적이론으로 해석할 수 있다.

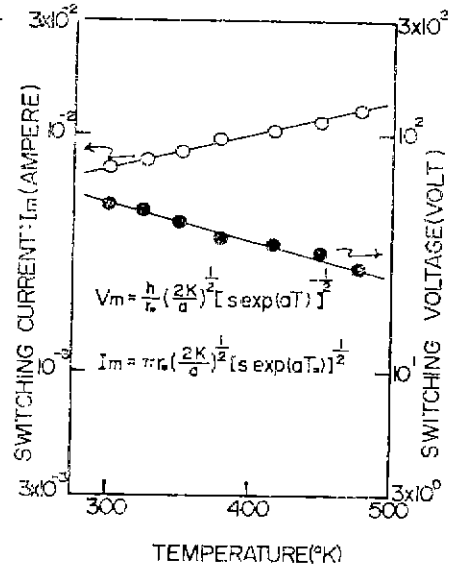


Fig. 5 Temperature dependence of  $V_m$  and  $I_m$ .

4. 결 론

복합산화물 소결체로 만든 device에서 전압-전류 특성과 current filament의 주위온도 의존성,  $V_m$ 과  $I_m$

의 주위 온도 의존성이 열적이론으로부터 출발한 이론식과 비교할때 잘 일치함으로 복합산화물 소결체에서 전기적 Switching 기구는 열적기부로 설명할 수 있다.

특히 부연해두고 싶은 것은 전기적 Switching 기구가 복합산화물의 소결상태, 즉 밀도, 소결입자의 크기, 입자와 입자사이를 연결하는 물질과 입자표면의 전위장벽의 형태<sup>29)</sup>에 따라서도 영향을 받으리라고 생각되나 이 문제는 다음 논문에서 다룰 예정이다.

부 록<sup>18)</sup>

전기전도도가  $\sigma$  인 원주의 양단에 전압  $E$  를 인가하여 Joule heating 에 의해 내부에 열원이 생겼을 때 열전도 방정식은 원통좌표로 표시하면

$$\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} + \frac{\sigma E^2}{K} = 0 \quad (1)$$

으로 주어지고  $T$  는 시료의 온도,  $K$  는 열전도도이다.  $\sigma$  는  $10^6/cm$  이하의 인가전압에서는

$$\sigma = S \exp(aT) \quad (2)$$

으로 주어지며  $S$  와  $a$  는 상수이다. (2)식을 (1)식에 대입하면

$$\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} + \frac{SE^2 \exp(aT)}{K} = 0 \quad (3)$$

이로  $T' = aT + \ln \frac{SE^2 a}{K}$  로 표시하면 (3)식은

$$\frac{d^2T'}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT'}{dr} + \exp(T') = 0 \quad (4)$$

로 변환되고 (4)식의 해는

$$T' = \ln \frac{8g^2}{(1+g^2r^2)^2} \quad (5)$$

이 된다. 주위 온도가  $T_0$  일 때 전기전도는  $\sigma_0 = S \exp(aT_0)$  이니까 시료의 온도와 주위온도의 차는

$$T - T_0 = \frac{1}{a} \ln \left[ \frac{8g^2 K}{(1+g^2r^2)^2 E^2 \sigma_0 a} \right] \quad (6)$$

으로 주어지며  $g$  는 상수이다. 원주의 반경을  $r_0$  라면  $r=r_0$  일 때  $T=T_0$  이니까 (6)식의 좌변은 영이 되며

$$8g^2 K = (1+g^2r_0^2)^2 E^2 \sigma_0 a \quad (7)$$

이 된다. 원주에 흐르는 전류는

$$I = E \int_0^{r_0} 2\pi r \sigma(r) dr \quad (8)$$

이니까  $\sigma(r)$  를 구하여 적분하면

$$I = \frac{8\pi K g^2 r_0^2}{E a (1+g^2r_0^2)} \quad (9)$$

이 된다. 길이를  $h$  라 할 때  $E = V/h$  이고, (7)식에서  $g$  를 소거한 후  $dV/dI = 0$  가 되는  $V$  와  $I$  를 각각  $V_m, I_m$  이라면

$$V_m = \frac{h}{r_0} \left( \frac{2K}{a\sigma_0} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad I_m = 2\pi r_0 \left( \frac{2K\sigma_0}{a} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

이 되며 반원주일경우는

$$V_m = \frac{h}{r_0} \left( \frac{2K}{a\sigma_0} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad I_m = \pi r_0 \left( \frac{2K\sigma_0}{a} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

이 된다.  $V_m$  과  $I_m$  의 관계식을 (11)식을 사용하여 구하면

$$\frac{V}{V_m} = 2 \cdot \frac{I/I_m}{1 + (I/I_m)^2} \quad (12)$$

이 된다.

참 고 문 헌

- 1) H. E. Kallmann, "The Assistor, a component with bipolar negative resistance. Part. I" Proc. IEEE. **50**, 21 38 (1962).
- 2) D. V. Geppert, "A new negative-resistance device" *ibid.* **51**, 223 (1963).
- 3) H. E. Kallmann, "The Assistor, a component with bipolar negative resistance. Part II" *ibid.* **51**, 369 (1963)
- 4) K. L. Chopra, "Current-controlled negative resistance in thin niobium oxide films," *ibid.* **51**, 941 (1963)
- 5) Shin-Fang Lo, "Negative resistance in copper-doped Ferric oxide ceramic" *ibid.* **52**, 609 (1964)
- 6) C. F. Drake, I. F. Scanlan and A. Engel, "Electrical switching phenomena in transition metal oxide glass under the influence of high electric fields" *phys. stat. sol.* **32**, 193 (1969)
- 7) E. L. Cook, "Model for the resistive-conductive transition in reversible resistance-switching solids" *J. Appl. Phys.* **41**, 551 (1970)
- 8) T. Hada, K. Wasa and S. Hayakawa, "Bistable switching of ZnO thin film diodes" *Japan J. Appl. Phys.* **10**, 521 (1971).
- 9) T. Yamashiro, "Electrical switching and memory phenomena in  $CuFe_2O_4$ " *ibid.* **12**, 148 (1973)
- 10) S. Tanifuji, K. Matsunaga and K. Yahagi, "On the mechanism of threshold switching in  $TiO_2$ " *ibid.* **12**, 150 (1973)
- 11) K. Hisatake, K. Nakayama and K. Ohta, "Note on electrical break-down phenomena in Ferrites" *ibid.* **12**, 1116 (1973)
- 12) G. C. Vezzoli and A. Napier, "Influence of pressure and temperature on switching in  $V_2O_5$ " *ibid.* **44**, 5426 (1973)

- 13) M. J. Zarabi and M. Satyam, "Switching in copper oxide" *ibid.* **45**, 775 (1974)
- 14) D. Chakravorty, "Memory switching in ion-exchanged oxide glasses" *Appl. Phys. Letters.* **24**, 62 (1974)
- 15) Y. Takeda, F. Kato, M. Nitta and M. Haradome, "New oscillation phenomena in VO<sub>2</sub> crystals" *ibid.* **27**, 212 (1975)
- 16) T. Takahashi and O. Yamada, "Switching in cadmium boracite single crystals" *J. Appl. Phys.* **48**, 1258 (1977)
- 17) P. R. Emtage, "The physics of zinc oxide varistors" *ibid.* **48**, 4372 (1977)
- 18) C. N. Berglund and N. Klein, "Thermal effects on switching of solids from an insulating to a conductive state" *Proc. IEEE.* **59**, 1099 (1971)
- 19) 李吉植, 孫炳基, 李鍾德, "Fe<sub>1-x</sub>V<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> Spinel의 負性抵抗 特性" 電子工學會誌 **14**, 96 (1977)
- 20) A. A. Andreev, S. D. Zainudinov, B. T. Melekh, T. Turgunov and E. A. Shmuratov, "Switching effect in molten oxides Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" *Soviet-Physic, Solid State.* **14**, 3102 (1973)
- 21) M. Miyamoto, T. Suzuki, M. Kindaichi J. Shinohara and Y. Mita, "Negative resistance, conductive switching and memory effects in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic (II)" *J. Powder and Powder Metallurgy* **23**, 235 (1976)
- 22) 朴泰永, "酸化물燒結體의 電氣的 Switching 特性에 미치는 熱的效果" 碩士學位論文(全南大學校 1977)
- 22) 김화택, "SnO<sub>2</sub>-ZnS(Cu) 박막-W 점접촉소자의 Switching 효과" 세물리(한국물리학회지) **13**, 100 (1973).
- 23) M. A. Lampert and P. Mark, "Current injection in solids" Academic press, 1970, p. 207.
- 24) K. Homma, Expansion of high conductivity region and negative resistance characteristics in semiconductors with deep impurity level" 電子通信學會論文誌 C (53), 423(1970)
- 25) 김화택, "산화물 소결체에서 전기적 Switching 특성" 理化學研究誌(全南大) **5**, 85 (1974)
- 26) 張忠根, "酸化銅의 Switching 現象" 自然科學研究誌(忠南大) **3**, 43(1976)
- 27) 윤상현, 경창섭, 김화택, "Te<sub>80-x</sub>Se<sub>20</sub>S<sub>10</sub>, 유리질 반도체에서 전기적 Switching 특성" 세물리(한국물리학회지) **14**, 71 (1974)
- 28) Handbook of chemistry and physics, (CRC press), 1974~1975, p. E-9.
- 28) B. R. Gossick, "Potential barriers in semiconductors" (Academic Press, New York, 1964) p. 70.