

# Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체의 전기적 Switching 특성 (I)

## (Electrical Switching Effects in the Sintered Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

鄭 煥 宰\*

(Jung, Hwanjae )

### 要 約

700~850°C 의 온도구간에서 소결한 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체에서 전기적 Switching 현상이 관찰되었다. 30~200°C 의 주위온도구간에서 이들 소결체의 직류전도도는 소결온도가 증가함과 주위온도의 증가함에 따라 증가하였다.

Current channel의 형성과 Switching 전압의 주위온도 의존성에 의해 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체의 주된 전기적 Switching 기구는 열적효과로 생각된다.

### Abstract

Electrical switching phenomenon was observed in the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system for the sintering temperature range of 700~850°C for DC conductivity measurements of these sintered materials in the ambient temperature range of 30~200°C have shown that the conductivity increases with increasing the sintering temperature and ambient temperature.

The formation of the current channel and the experimental evidence of the dependence of switching threshold voltage on the ambient temperature, strongly indicates that the main electrical switching mechanism of sintered Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is thermal effect.

### I. 序 論

최근 비정질 반도체의 부성저항, 전기적 switching, memory 효과등에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이와 비슷한 현상에 관한 연구가 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[1]</sup>, Cu Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[2]</sup>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[3]</sup>, TiO<sub>2</sub><sup>[4]</sup> 등의 산화물 반도체에서 많이 보고 되고 있다. Shin-Fang Lo<sup>[5]</sup>는 CuO를 10 mol % 첨가해서 소결한 후 급냉한 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체의 표면전극간에 전류제어형 부성저항특성과 도전로가 있음을 발표하였다. 또한 breakdown시 전압은 전극간격, 주위온도에 비례함을 발견하여, 부성저항은 시료의 표면효과, 열 및 전계에 의한 하전 carrier의 발생에 의한다고 주장했다. C. Pettus<sup>[6]</sup>은 몰리브덴 산화물에 대해서 비슷한 특성을 보고하고 있다.

전류제어형 부성저항은 filament 상태의 도전로 형

성에 의함을 B.K.Ridley<sup>[7]</sup>가 이론적으로 해석하였고, 실제로 많은 물질에서 이 도전로가 발견되어 보고되고 있다.

필자는 산화물 반도체의 전기적 특성에 관한 연구의 일환으로 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 일정한 비율의 Mole %로 혼합하여 성형한 다음, 공기중에서 소결하여 시료를 제작하였다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체의 표면에 점접촉전극을 설치하여 DC 전압을 인가할 때 electrical switching 현상이 나타남을 발견하였으며 switching시 current channel이 형성됨을 관찰하였다. 전기적 switching 특성과 current channel의 관찰로부터 switching mechanism은 주로 열적효과에 의한다고 추측할 수 있다.

### II. 실 험

#### 1. 시료준비

원료로는 순도 99.99%의 산화물 분말(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 사용하고, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 일정한 mol

\* 正會員, 全南大學校 師範大學 科學教育科  
(Dept. of Science Education Chonnam National Univ)  
接受日字: 1979年 10月 8日

III. 실험결과 및 고찰

%(5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1)로 균일하게 혼합하여 2 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 disc형(지름 15mm, 두께 3mm)으로 성형한 다음, 600°C에서부터 900°C까지 각각 2시간 동안 소결하였다. 이 소결체를 1mm의 두께로 연마하여, switching 특성 측정용은 0.5mm ~ 1mm간격으로 tungsten 선을 점접촉하여 전극으로 사용하였으며, 전기전도도 측정용은 양면에 고온용 silver paint를 도포하여 150°C에서 30분 동안 건조시킨 뒤 사용하였다.

2. 특성 측정

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 5:5로 혼합·성형·소결된 시료의 sintering 온도에 따른 소결체의 조성변화를 알아보기 위해 X-ray diffractometer로 측정 분석하였으며, 전기적 switching 특성은 Hewlett Packard 410B 정전압 전원을 사용하여 500V/sec의 전압인가 속도로 전압을 인가하며 Tektronix의 5441 Storage dual oscilloscope와 MFE 815M의 X-Y recorder로 기록하고, Keithley 610 C의 Electrometer와 Keithley 171의 digital multimeter를 사용하여 V-I 특성과 전기전도도를 측정하였다.

1. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체의 sintering 효과

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 mol %를 5:5로 하여 성형한 시료를 600°C, 700°C, 750°C, 800°C, 850°C로 2시간동안 공기중에서 소결하여 연마한 시료들의 외형과 X-ray 회절선을 알아보았다. 600°C 소결시료는 적갈색을 띄우고 잘 부스러지나, 소결온도가 높아감에 따라 흑갈색을 띄우고 딱딱해졌으며, 850°C부터는 흑색의 윤택있는 덩어리로 일부 용융하여 균일한 disc형의 시료를 얻을 수가 없었다.

그림 1은 소결온도에 따른 X-ray 회절선이다. 이 회절선에 의하면 600°C로 소결할 때 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 회절선만이 나타났으나, 소결온도가 높아감에 따라 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로, α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 γ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 변화하다가 800°C로 소결한 시료에서는 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 γ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 회절 peak만이 강하게 남아 800°C로 소결한 시료는 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-γ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 소결체임을 알 수 있다. 또한 750°C미만의 소결온도에서 여러개의 회절 peak가 나타났으나 750°C부터는 단순하게 나타나 750°C를 기점으로 하여 상변화가 있음을 예측할

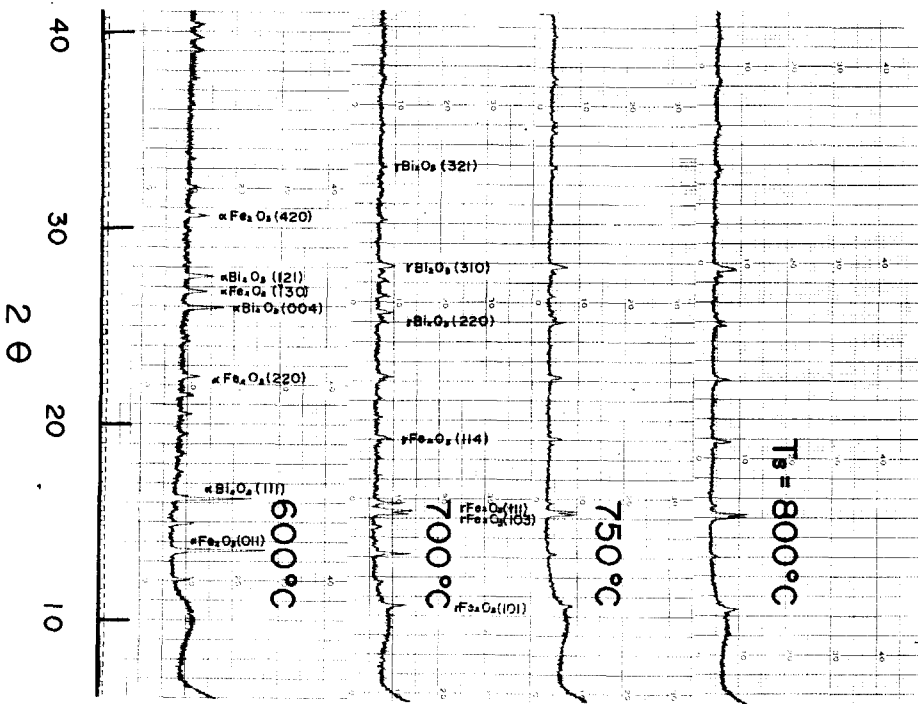


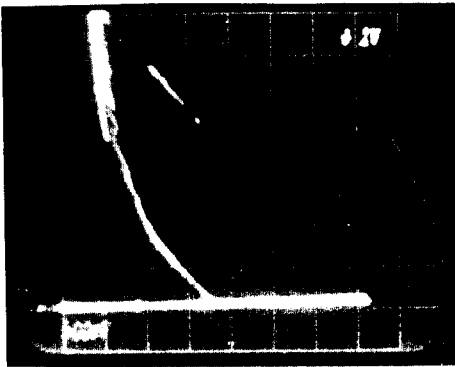
그림 1. 소결온도에 따른 X-ray 회절선  
Fig. 1. X-ray diffraction peaks for different sintering temperatures.

수 있다.

2. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체의 전기적 Switching 특성

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 를 일정한 mol %로 하여 소결한 소결체는 혼합비가 5 : 5 일때 700° ~ 850°C 의 소결 온도 구간에서, 6 : 4 일때는 750 ~ 850°C, 7 : 3 일때는 750°C 에서만 전기적 switching 현상이 나타났고, 이외에서는 본 실험에서 사용한 측정장치로는 관찰할 수 없었다.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 를 5 : 5 의 mol %로 하고 800°C 로 2 시간 동안 소결하여 얻은 소결체에 0.5 mm 간격으로 tungsten 선을 점접촉전극으로 표면에 설치하여 DC 전압을 인가 시킬 때, 사진 1 과 같은 switching 현상을 oscilloscope 상에서 관찰할 수 있었다.



사 진 1. 전기적 switching (수직 : 0.5mA/div., 수평 : 100v /div.)

photo 1. Electrical switching. (Ver. : 0.5mA /div., Hor. : 100V/div.)

전압이 증가함에 따라 전류는 ohmic 으로 증가하다 threshold voltage 에 이르면 순간적으로 전류는 증가하고 전압이 감소하는 electrical switching 을 일으키며, 이때 인가전압을 감소시키면 처음 제적울 따르지 않고, 시료양단의 전압이 약간 증가되다가 감소하는 현상을 나타냈다. 동일 접점에 2차로 전압을 인가하면 처음과 비슷한 switching 현상을 나타내나 threshold voltage 는 감소 하였다.

3. 전기전도도의 주위 온도 의존성

시료를 건조한 항온조에 넣고, 항온조의 온도를 변화시키며 측정한 전기전도도의 변화는 그림 2 와 같이 나타났다. 그림에서와 같이 직류전기 전도도는  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT)$  의 관계식을 가지며 70°C 를 변곡점으로 하여 낮은 온도에서는 활성화에너지 (E)가 낮고, 높은 온도에서는 활성화에너지가 높아져 주위온

도 70°C 부근에서 시료의 전기적 성질에 변화가 있음을 시사해 주고 있다.

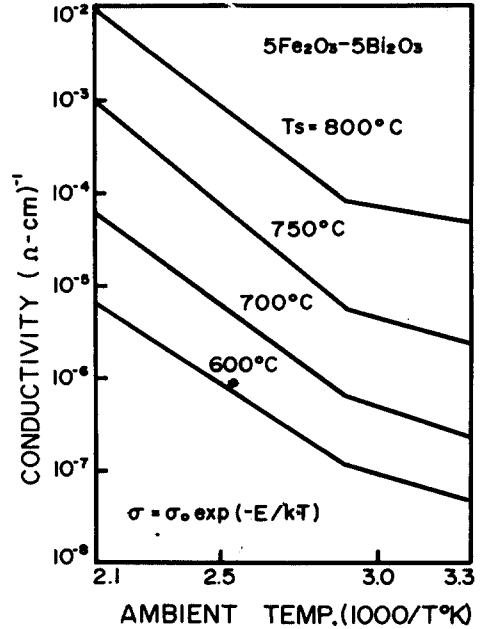


그림 2. 주위온도에 따른 전기전도도의 변화

Fig. 2. Dependence of electrical conductivity on ambient temperature.

4. 소결온도에 따른 switching 효과

그림 3은 소결온도에 따른 전기적 switching의 threshold voltage가  $V_{th} = V_0 \exp(E_0/kT)$  의 관계식으로 변화하고 있음을 보여 준다. 저온에서 소결한 시

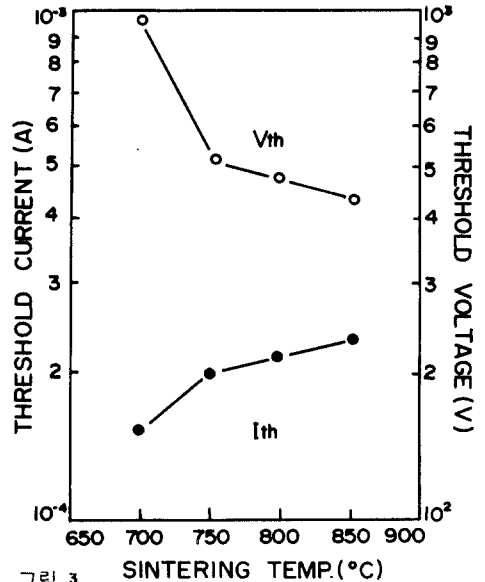


그림 3. Sintering Temp. (°C)

Fig. 3. Dependence of  $V_{th}$  and  $I_{th}$  on the sintering temperature.

로는 switching 시 threshold voltage가 높고 threshold current가 낮은 반면, 소결온도가 높을수록 threshold voltage가 낮아지며 threshold current가 증가됨을 알 수 있다. 또한 계수  $E_0$ 가 소결온도 750°C를 기점으로 바뀌는 것은 X-ray 회절선에서 600°C와 700°C는 회절 peak가 많이 보이나 750°C와 800°C에서는 단순화되어 있어, 이와 잘 일치하고 있는 것으로 보아 소결온도 750°C 부근에서 시료가 상변화를 일으키지 않나 생각된다.

5. 주위온도에 따른 switching 효과

$Fe_2O_3 - Bi_2O_3$  소결체의 주위온도에 따른 first switching 특성을 조사하기 위하여, 시료를 건조한 항온조에 넣고, 항온조 온도를 10°C 간격으로 높이면서 전기적 switching 현상을 storage oscilloscope로 측정 한 결과 그림 4와 같이 나타났다.  $V_{th}$ 와  $I_{th}$ 는 각각 70°C에서 변곡점을 갖고 있는데 이는 그림 2의 주위온도에 따른 전기전도도가 70°C에서 변곡점을 갖는 것과 잘 일치하고 있다. 이 현상은 주위온도 70°C를 기점으로 시료의 전도상태가 바뀌기 때문에 switching의 threshold voltage도 변한다고 생각할 수 있다. 또한 주위온도가 높아짐에 따라 threshold voltage가 감소하며 Berglund<sup>[8]</sup>의 이론에 비추어볼 때 switching 현상이 thermal effect임을 말해 주고 있다.

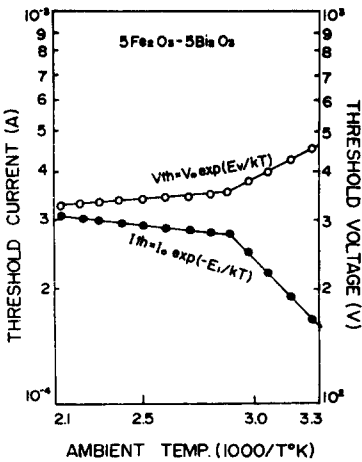
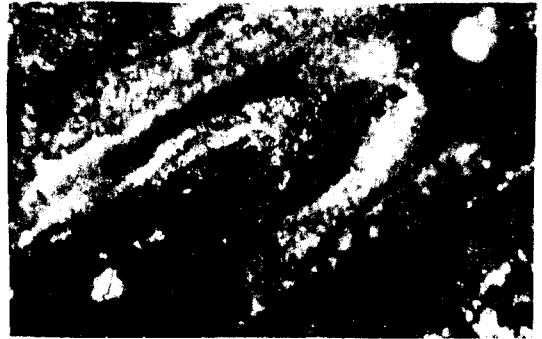


그림 4. 주위온도에 따른 switching 효과  
Fig. 4. Dependence of switching effects on ambient temperature.

6. Current channel의 형성

Switching은 고저항 상태에서 출발한 시료가 break-down 등의 forming에 의해 일어나는 것이 많다. 본 실험에서는 시료의 표면에 침상으로 된 tungsten

전극을 0.5 mm 간격으로 설치하고, 여기에 1500V의 직류전압을 인가 했을 때 switching 현상이 나타났다. (이때 전원은 100mA의 전류제한을 가했다). switching이 일어난 시료의 표면을 금속현미경으로 관찰한 결과, 두전극사이에 current channel이 형성되어 있음을 사진 2와 같이 발견할 수 있었다. 이러한 current channel의 형성으로 인하여 시료의 저항이



사 진 2. Current channel의 사진  
photo 2. Photograph of a current channel.

10 ~ 100MΩ 정도에서 50MΩ 부근 값으로 급격히 감소하였다. current channel은 검정색을 띠었고, switching시 오픈지 빛을 내고 있음도 관찰되었다. 700°C로 소결한 적갈색의 소결체에서는 더욱 뚜렷한 검정색의 current channel을 관찰할 수 있었으며, 이때 전극이 닿았던 부분이 switching시 발생한 joule 열에 의해 시료가 응용되면서 전극의 접촉압력으로 인해 움푹 패어있다. 이러한 현상으로 부터  $Fe_2O_3 - Bi_2O_3$  소결체의 전기적 switching 현상은 joule 열에 의한 thermal mechanism으로 설명할 수 있다.

IV. 結 論

$Fe_2O_3 - Bi_2O_3$  소결체는 소결온도가 높아질 수록  $\alpha Fe_2O_3 - \alpha Bi_2O_3$ 에서 750°C를 기점으로  $\gamma Fe_2O_3 - \gamma Bi_2O_3$ 로 상변화가 일어났으며, 전기전도도는 소결온도가 높을수록, 주위온도가 높을수록 좋아졌다.

$Fe_2O_3$ 와  $Bi_2O_3$ 의 혼합 mol%가 5:5일 때는 소결온도 700°C ~ 850°C, 6:4일 때는 750°C ~ 800°C 7:3일 때는 750°C에서 전기적 switching이 일어났다. switching 후 전극사이에 검정색의 current channel이 형성됨과 switching시 threshold voltage, threshold current가 주위온도에 의존함을 보아 이 전기적 switching 현상은 전극으로부터 주입된 전류에 의해 joule 열이 발생하고, 이 joule 열로 인해 current channel이 형성되므로써, 발생하는 thermal

effect에 의한 electrical switching으로 해석할 수 있다.

謝 辭

이 연구는 1979 학년도 문교부 학술연구 조성비에 의해 이루어졌음을 감사 드립니다.

參 考 文 獻

1. D. V. Geppert : Proc. IEEE., 51, 223 (1963).
2. T. Yamashiro : Japan J. Appl. Phys., 12, 148

(1973)

3. G. C. Vezzoli and A. Napier : J. Appl. Phys., 44, 5426 (1973)
4. S. Tanifuji, K. Matsunaga and K. Yahachi : Japan J. Appl. Phys., 12, 150 (1973).
5. Shin Fang Lo : Proc. IEEE., 52, 609 (1964).
6. C. Pettus : Proc. IEEE., 53, 98 (1965).
7. B. K. Ridley : Proc. Phys. Soc., (London) 82, 954 (1963).
8. C. N. Berglund and N. Klein : Proc. IEEE., 59, 1099 (1971).

