

바나듐 산화물 半導體에 의한 發振現象에 관한 研究

(A Study on the Oscillation of Metal Vanadium Oxide Semiconductor)

李鍾憲*, 洪昌憲*, 李華鎔**

(Lee, Jong Hun, Hong, Chang Hi and Lee, Hwa Yong)

要 約

本 論文에서는 바나듐 산화물을 使用한 새로운 半導體 素子인 C. T. R을 製造하여 그의 電氣的 特性을 調査하였다. 그 實驗結果는 다음과 같다.

- (1) 製造된 C. T. R의 抵抗急變係數 ϕ 는 3 程度였고,
- (2) ϕ 의 값은 還元時間과 急冷時間에 크게 依存하였으며,
- (3) ϕ 의 큰 값을 갖는 C. T. R은 짧은 switching 現象을 갖는다.

Abstract

In this paper, we fabricated a semiconductor C. T. R. (Critical Temperature Resistor) using vanadium-oxides as material and measured its electrical characteristics.

Experimental results are as follows; (1) The abrupt resistance change coefficient of the fabricated C. T. R., ϕ , is approximately 3 and (2) the value of ϕ depends largely on the reducing time and quenching time and also (3) the C. T. R. with larger value of ϕ has shorter switching time.

1. 序 論

산화물 半導體는 感温半導體의 一種으로 使用되기 始作하면서 급속히 發展하여 왔다. 산화물系에는 $V_2O_5 - T_2O_5$, $V_2O_5 - P_2O_5$, $M_n - T_2O_5$, $CuO - Al_2O_3 - SiO_2$, $F_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ 系와 $XO + T_1O_2$ 系 등을 예로 들 수 있다. 이중 V 산화물系와 T₁ 산화물系에서는 溫度가 增加하여감에 따라 어떤 溫度 近方에서 電氣抵抗이 급변하여 높은 抵抗에서 낮은 抵抗으로 떨어지는 性質을 가진 것이 있다.^[1, 2, 3]

이때의 큐리 溫度는 68°C 程度이며 特定方向의 金屬 이온 雙間的 거리에 따라서 制御시키면 T_c가 移動한다고 한다.^[4, 5, 6, 7, 8] 어떤 溫度範圍에서 電氣抵

항이 急變하여지는 것을 C. T. R (critical temperature resistor) 素子라 하고 商品名으로는 "크리티지 스티"라 부르기도 한다. 本 論文에서는 酸化바나듐을 原料로 한 C. T. R. 素子를 만들었다. 酸化바나듐은 V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 등의 다양한 原子價를 가지고 있으며, 이중 특히 V_2O_5 가 많은 것은 유리질이고 電氣抵抗 값이 크며, V_2O_3 가 많으면 金屬과 같은 性質을 가지므로 電氣抵抗이 극히 적다. VO_2 氧化物이 많이 포함되어 가면 半導體의 性質을 나타내게 된다.

따라서 本 論文에서는 바나듐산화물中 VO_2 氧化物이 많이 포함되도록 하여 이들이 지닌 半導體 特性을 調査하였다.

現在까지 VO_2 氧化物이 지닌 導電機構 解析에는 여러가지 學說이 있다.^[1, 2, 9]

그중 가장 信賴할 수 있는 것은 goodenough氏^[2]의 說로 V 氧化物의 特異성은 酸素를 통한 超交換相互作用(superexchange interaction) 보다는 金屬이온끼

* 正會員, 東亞大學校 電子科

** 正會員, 東嶺工業專門 大學 通信科
(Dept. of Electronics Engineering
Dong-A Univ. and Dong-Eui Junior col.)
接受日字: 1979年 4月 21日

리의 直接的인 相互作用이 크다고 생각하여 T_c 以上에서는 V^{4+} 의 波動函數가 增첩하게 되어 金屬的 傳導를 나타내고 있으나, T_c 以下에서는 V^{4+} 사이에 2개씩 共通結合을 형성하여 半導體化 된다"는 것이다. 또한 導電率의 急變과 同時에 생긴 結晶構造의 變化도 說明하고 있다. 그러나 이들 學說은 VO_2 單體에 관한 것들이며, C. T. R.은 여러가지 酸化物的 複合體로서 VO_2 와 같은 急變性이 나타나는 理由만으로는 充分한 說明이 되지 않고 있다. 그러나 C. T. R.은 유리질과 結晶質 中間의 組成을 가지고 있는 것으로 보면, 微細한 VO_2 의 結晶이 유리속에 서로 엉켜 있으며 이 VO_2 가 急變現象의 主役을 하고 있는 것으로 생각된다. 이 電氣抵抗의 急變性은 一種의 switching 素子로서, 또는 一種의 負抵抗素子로서 活用할 수 있다. switching 素子로서 活用할 때 重要한 것은 switching time 이 된다. 이 switching time 이 C. T. R.素子에서는 抵抗急變係數와 밀접한 關係를 가지는 것이므로 素子を 製造할 때 이 急變係數 ϕ 가 크도록 함이 重要하다. 抵抗變化가 1000 배 程度될 때 $\phi = 3$ 이 된다. C. T. R.에서는 $\phi = 3.5$ 程度가 最高값이 된다.

抵抗急變係數 ϕ 는 素子を 製造할 때의 霧圍氣에 의해서 크게 좌우되는 것이므로, 本論文에서는 霧圍氣를 바꾸어가며 ϕ 의 變化를 調査하였다. 같은 霧圍氣라도 處理時間에 따라 달라지므로 處理時間과의 關係도 調査하였다. 또 處理溫度에 따라서도 크게 달라지므로 이에 관한 것도 調査하였다. 이와 같이 하여 만들어진 素子들의 $V-I$ 特性을 curve tracer 로 測定하였다. 測定된 $V-I$ 特性으로부터 發振回路를 設計하고 理論과 實際와의 差異를 考察하여 그 原因을 科明하였다.

또 發振回路로 使用中 素子の 劣化를 發見하고 그 劣化程度를 curve tracer 로 測定하여 比較해 보았으며, 다시 本來의 良好한 素子로 還元시킬 수 있는 方法을 提示하였다. 또 素子の 發振現象을 調査함으로써 switching 過程의 物理的인 근거를 電氣熱의 現象으로 볼 수 있음을 보이고 있다.

2 素子の 製造 및 實驗

2-1. 素子の 製造

金屬나나디움 酸化物的의 半導體는 유리半導體로서 널리 알려져 있으나 그 處理方法에 따라 結晶質도 포함된다.

따라서 素子を 構成할 때까지의 製造工程에 따라 그 特性이 크게 바뀌고 있다.^[4,10] 또한 添加物의 種類

와 量에 의해서도 電氣的인 性質이 크게 바뀌고 있다.^[11,12]

本論文에서는 添加物의 種類와 그들의 配合비에 관해서는 他論文을 參考로 하였으므로^[4] 電氣的 特性이 測定하기 容易하며 溫度에 따른 變化가 큰 것을 얻을 수 있었다. 한편 試料은 V_2O_5 , P_2O_5 , $SrCO_3$ 를 8:1:3의 混合比(單位는 重量比이다)로 하였고 試料의 純度는 特級으로서 99% 以上の 것을 使用했다.

위의 試料을 위와 같은 混合比率로 充分히 混合시킨 다음 사기 도가니에 담아 空氣中の 霧圍氣에서 800°C의 電氣爐로 1時間程度 용융시켜 冷却시킨다. 冷却된 것을 粉碎하여 微粉體로 하면 赤褐色의 粉末이 된다. 冷却時에 大氣中에서 自然冷却하면 유리狀의 固體 덩어리가 되므로 粉碎하여 使用하여야 하나, 水中에서 急冷하면 微粉狀으로 되어 ball mill을 使用하지 않아도 充分하다. 다시 이 粉末을 還元霧圍氣中에서 400°C로 熱處理하면 黑色으로 바뀐다. 이때 還元氣體의 濃도와 還元時間이 素子の 特性에 크게 影響을 준다.

本實驗에서는 還元霧圍氣에 암모니아 氣體를 使用했고 還元時間은 30分에서 2時間까지 變化시켜 보았으며 還元된 粉末은 體積이 약간 減少되었다.

이 粉末을 蒸溜水로 반죽한 다음 구슬형으로 하여白金線電極을 一定한 間격으로 插入하고 N_2 霧圍氣의 電氣爐中에서 1000°C로 約 2分間 加熱하여 燒結한 후 水中에서 急冷시켰다. 또한 電極間 間격은 0.3mm 以下로 하였다.

電極間 間격이 클수록 電氣抵抗은 커졌으나, 높은 電壓에서 switching 이 일어났으며 加熱이 늦어져서 switching속도가 빠르지 않으므로 低周波 發振단을 觀測할 수 있었다. 만들어진 素子는 20°C의 室溫에서 數K Ω 으로부터 數M Ω 까지의 값을 가지고 있었다. 이때 溫度調節은 water bath에 密閉시킨 비커를 담그어서 물의 溫度上昇率을 느리게 하므로써 溫度를 一定하게 上昇시킬 수 있었다.

물의 溫度 上昇率은 40°C/hr 程度로 하였다.

2-2. 製造過程에 따른 電氣的 特性的 差異

7. 冷却速度에 依한 電氣抵抗

그림 1은 950°C로 燒結한 素子を 徐冷시켰을 때와 急冷시켰을 때를 比較하여 보여 주고 있다. 急冷이라 함은 燒結시킨 素子を 5秒 以內에 水中에서 冷却시킨 것을 意味하며, 이때 물의 溫度는 10°C 미만이었다. 徐冷이라 함은 N_2 gas 中에서 冷却시킨 것을

意味한다.

그림 1에서 徐冷한 것은 抵抗變化가 적은 反面에 急冷시킨 것은 68 °C 부근에서 抵抗의 變化가 크게 일어나고 있음을 알 수 있다. 따라서 素子は 燒結後 急冷할 必要가 있다.

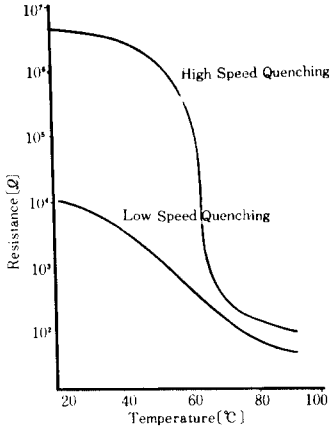


그림 1. 급냉과 서냉에 의한 온도특성
Fig. 1. Temperature - resistance curves for different quenching speeds.

ㄴ) 爐의 雰囲気

그림 2에서는 爐속에서 燒結할 때 爐内部의 雰囲気에 따라서 電氣抵抗이 달라지는 것을 알 수 있다.

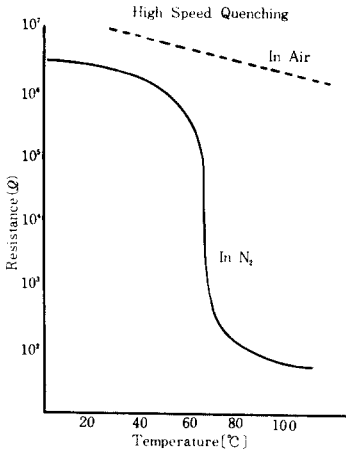


그림 2. 燒結時 분위기에 의한 온도 특성의 변화
Fig. 2. The resistance-temperature curves under different sintering conditions.

本 論文에서는 發振現象에 대한 觀察에 目的을 두고 있으므로 抵抗값이 急變하는 것이 바람직하다. 따라서 燒結時的 雰囲気는 N₂ gas 와 같은 것이 적합하

였으며, 酸化雰囲気中에서 燒結된 것은 더미스터와 같은 性質을 가지고 있음을 알 수 있다.

ㄷ) 還元時的 熱處理

Morin氏 등이^[8] 밝힌 實驗結果에 의하면 抵抗 急變性에서는 均一하게 만들어진 還元條件의 制御가 重要な 課題로 된다. 바나듐 還元에는 H₂, NH₃, SO₂ gas 등이 使用되며 CH₃OH증기도 使用된다.

二木久夫(Hisao, FUTAKI) 등이^[13] 밝힌 바에 의하면, 還元이 너무 強할 때는 3價의 바나듐이 생겨서 溫度係數가 正이 되고 抵抗값이 극히 적은 것이 얻어진다. 따라서 還元時的 反應溫度를 너무 높지 않게 함이 좋다.

本 論文에서는 400 °C에서 N₂ + NH₃ gas 雰囲気로 試料를 還元시켰다.

그림 3은 燒結된 素子の 結晶化構造를 調査하기 爲한 X-Ray 廻折分析圖이다.

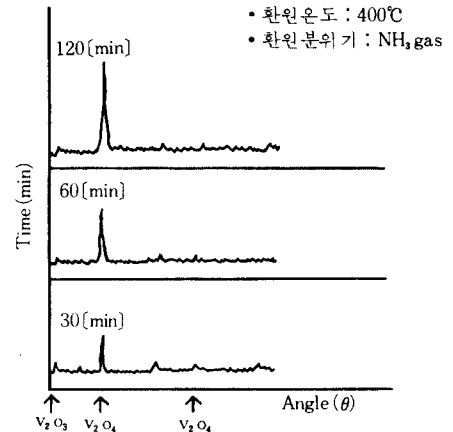


그림 3. 환원시간에 따른 소결분말의 X선 회절무늬
Fig. 3. X-ray diffraction patterns of sintering powder for different reducing times.

이 그림에서 알 수 있는 것은 還元時間이 길수록 V₂O₄ 結晶의 peak가 커지고 있음을 알 수 있다. 이때의 還元溫度는 400 °C 이고, 時間만 30分, 60分, 120分에서 施行한 것이다.

또 이들 試料에 依한 素子들의 電氣抵抗과 溫度사이의 關係를 調査하여 그림 4에 보여 주었다. 이 그림은 NH₃ gas 雰囲気에서 溫度 400 °C로 還元시킨 試料들로 다만 還元時間만을 變更시켰을 때의 電氣抵抗 曲線들이다.

이들 曲線에서 抵抗急變係數가 큰 것에만 注意를 둔다고 하면 還元時間이 30分~60分까지는 急變係數 $\phi (= \log_{10} \frac{R_H}{R_L})$ 가 3程度로 一定하였으며 120分

程度에서는 ϕ 가 2.8程度로 약간 적어졌다는 것을 알 수 있다. 그리고還元時間이 길수록電氣抵抗값은 적어졌다.

燒結된 素子들의 狀態는還元時間을 너무 길게 한

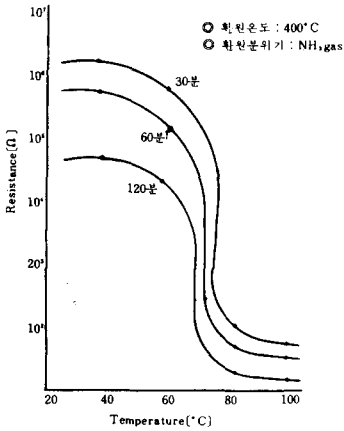


그림 4. 환원 시간에 따른 전기저항의 변화

Fig. 4. The Resistance-temperature curves for different reducing times.

것은 그 結合狀態가 취약했었다. 따라서 發振現象에서는 60分 前後의還元時間이면 充分하다.

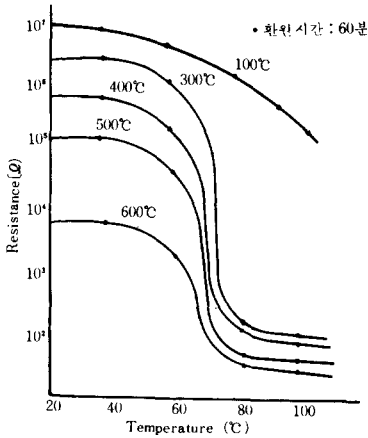


그림 5. 환원온도에 의한 저항-온도특성

Fig. 5. Resistance-temperature characteristics for different reducing temperatures.

그림 5는還元溫度에 따른電氣抵抗과 素子周邊溫度에 관한 曲線인데 이 曲線에서 볼 때電氣抵抗의急變性이 좋은 것은亦是 300°C~400°C임을 알 수 있다. 이 實驗에서는還元時間을 60分으로 했고還元時 熱處理 溫度만 可變시켜서 調査한 것이다.

即,還元溫度를 높여 주어 지나치게 強還元시키면 電

氣抵抗값은 낮아지고急變特性이 없어짐을 알 수 있다. 또 너무 弱하게還元시키면電氣抵抗값은 크지만 더미스터와 같은 性質을 가지며電氣抵抗急變性은 볼 수 없다.

以上 諸 實驗에서 볼 수 있는 바와 같이 酸化物半導體에서電氣抵抗의急變性을 강조하여 두드러지게 되도록 素子를 만들었다.

끝으로 素子周邊의 溫度를 變化시키므로써 V-I特性이 어떻게 바뀌고 있는가를 X-Y recorder로 記錄하여 그림 6에 보여 준다. 이 그림에서 보아 알 수 있는 것은 V-I特性이 周邊溫度에 따라 크게 달라진다는 것이다.

또한 이 素子の 周邊 및 素子自體溫度가 發振現象에 크게 影響을 주고 있음도 뒤에 알 수 있다.

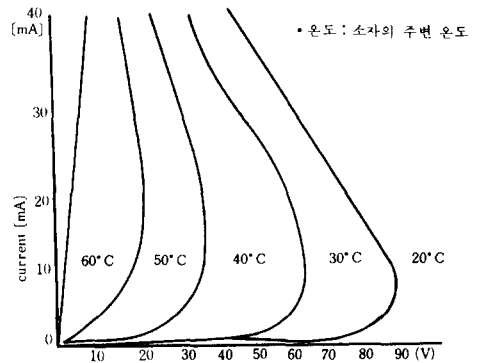


그림 6. 제조된 C. T. R.의 전류-전압특성

Fig. 6. Current-voltage characteristics of produced C. T. R.

3) 發振現象과 電氣의 特性에 관한 考察

3-1. 發振의 原理

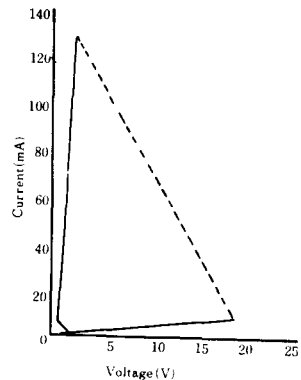


그림 7. Curve tracer에 의한 素子の V-I곡선

Fig. 7. V-I curve of C. T. R.

그림 7에서 素子の V-I 特性이 S 曲線形 負抵抗素子和 비슷함을 알 수 있다. 따라서 一種의 CNR (Current type negative resistance)이라 할 수 있으므로 먼저 理想的인 CNR에 대한 基本 發振理論을 展開한다.

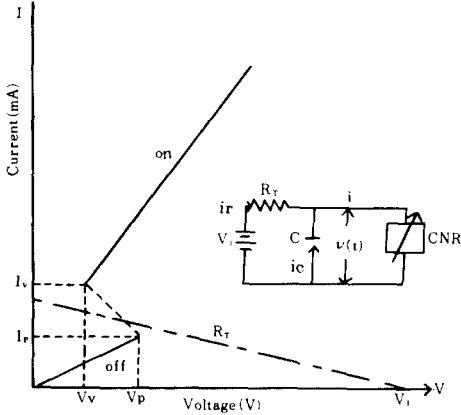


그림 8. 이상적인 CNR 특성
Fig. 8. The ideal V-I curve of CNR.

그림 8을 參照하여서 콘덴서 C에 充電하는 경우를 생각하면 充電時 素子の 抵抗을 R_1 , 콘덴서 C에 充電된 電荷를 放電하는 경우를 생각하면 放電時 素子の 抵抗을 R_2 라 定한다.

먼저 充電時 콘덴서에 걸리는 電壓 $V(t)$ 는

$$V(t) = \frac{1}{C} \int i_c(t) dt = V_1 - R_T i_R \quad (1)$$

$$i_R = i_c + i \quad (2)$$

이며 充電이 始作되기 직전시간 $t = 0_-$ 에 $i_c = 0$ 일때

$$V(0_-) = \frac{R_2}{R_T + R_2} V_1 \text{ 이 되므로 이상에서}$$

$$V(t) = \frac{R_1}{R_T + R_1} V_1 + \left(\frac{R_2}{R_T + R_2} - \frac{R_1}{R_T + R_1} \right)$$

$$V_1 - \frac{R_T + R_1}{C R_T R_1} t \quad (3)$$

가 얻어진다. 같은 方法으로 放電時의 $V(t)$ 를 計算해 본다.

$$\text{回路에서 } i = i_R + i_c \quad (4)$$

$$V(t) = V_1 - R_T i_R \quad (5)$$

$$V(t) = - \frac{1}{C} \int i_c dt \quad (6)$$

이고 $t = t_1$ 에 充電이 끝나고 放電이 始作한다. 이때 앞의 (3)식에서 指數部가 0에 接近하므로 C에 걸리는

$$\text{電壓이 } V(t) = \frac{R_1}{R_T + R_1} V_1 \text{ 이 된다.}$$

앞의 (8)式과 같이 計算하면

$$V(t_1) = \frac{R_2}{R_2 + R_T} V_1 + \left(\frac{R_1}{R_T + R_1} - \frac{R_2}{R_T + R_2} \right)$$

$$V_1 - \frac{R_2 + R_T}{e C R_T R_2} (t - t_1) \quad (7)$$

이 된다. 充電時의 時定數를 T_1 , 放電時의 時定數를 T_2 라 하면

$$T_1 = \frac{C R_T R_1}{R_T + R_1} = C (R_T // R_1) \quad (8)$$

$$T_2 = \frac{C R_T R_2}{R_T + R_2} = C (R_T // R_2) \quad (9)$$

가 얻어진다. 한편 負抵抗에서 非安定으로 動作시켜야 發振이 되므로, 發振이 되는 영역의 R_T 의 값은

$$\frac{V_1 - V_V}{I_V} \leq R_T \leq \frac{V_1 - V_P}{I_P} \quad (10)$$

가 됨을 알 수 있다. 또 振幅은 (7)式에서 $t = t_1$ 일 때의 $V(t)$ 의 값과 $t \rightarrow \infty$ 일 때의 $V(t)$ 의 값 사이의 差에 依해서 얻어진다. 振幅을 A_V 라 하면 $A_V = V(t_1) - V(\infty)$

$$A_V = \frac{R_1}{R_T + R_1} V_1 - \frac{R_2}{R_T + R_2} V_1 = \frac{R_T (R_1 - R_2)}{(R_T + R_1)(R_T + R_2)} V_1 \quad (11)$$

가 됨을 알 수 있다.

3-2. C. T. R. 素子들에 依한 發振現象

그림 7에서 알 수 있는 바와 같이 一般 負抵抗 回路에서는 電壓을 增加해갈 때와 減少해갈 때 같은 曲線을 따르는 反面, 酸化物 半導體 素子에서는 hysteresis 現象이 나타나게 된다.

이는 素子에 흐르는 電流에 依한 發熱現象 때문이다. 發熱에 依해서 上昇된 溫度가 電流는 減少되어도 放熱의 速度가 느리므로 溫度의 下降이 빠르지 않기 때문

이다. 따라서 既存의 CNR 素子들과는 다른 性質을 가진 것으로 기대된다.

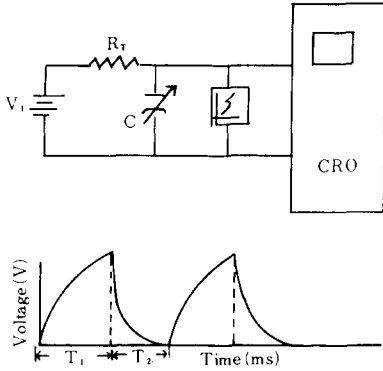


그림 9. a) 발진현상 관측회로
b) 관측된 파형
Fig. 9. a) Oscillation circuit.
b) Output waveform.

그림 9와 같은 회로에서 發振現象을 觀測한다. 그림 7에서 off 狀態에서의 抵抗은 1.9 K Ω 이고 on 狀態에서의 抵抗은 10 Ω 이 됨을 實測에서 얻었다. 여기에 bias 電壓 50 V, 直列抵抗 R_T 와 콘덴서 C를 可變해 가며 T_1 과 T_2 를 測定하였다.

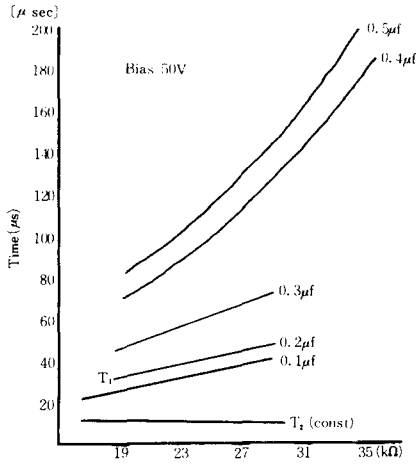


그림 10. 관측된 파형의 T_1 과 T_2 의 C, R 값에 따른 변화
Fig. 10. Charging & discharging times T_1 , T_2 vs series resistance for different capacitance values.

그림 10에서 알 수 있는 바와 같이 T_2 는 抵抗이나 콘덴서를 可變시켜도 變化가 없이 恒常 12 μsec 로

定하였다. 그러나 T_1 은 抵抗, 콘덴서의 값에 따라서 상당한 變化를 볼 수 있다. 그림 10에서 대체적으로 콘덴서가 一定하면 T_1 은 抵抗값에 比例하는 性質을 가지고 있음을 알 수 있다.

그러나 그림 11에서 보는 바와 같이 T_1 은 抵抗이 一定하더라도 콘덴서 C 값에 比例하지 않고 있음을 알 수 있다. 이런 關係를 앞의 식 (8)과 (9)에서 調査해 본다.

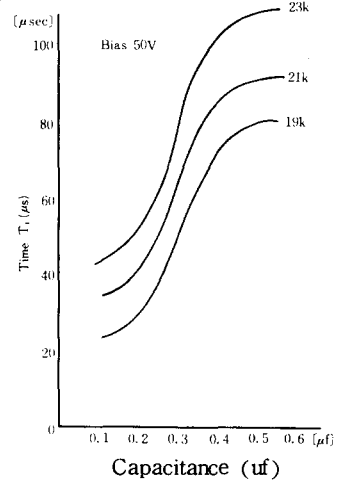


그림 11. 저항을 파라미터로 했을 때 T_1 과 C와의 관계

Fig. 11. Charging time T_1 vs, capacitance for different resistance values.

(8)식에서 $R_1 \ll R_T$ 라 생각하면 $T_1 = CR_T$ 가 되므로 抵抗값에 比例하는 點은 理解될 수 있으나 T_1 이 C에 比例하지 않는 點이 既存의 CNR과 다르다. 實際로 T_1 은 $f(c)$ 에 比例되고 있으며 C가 커지면 $f(c)$ 도 커지며 T_1 도 커지고 있음을 알 수 있다. 여기서 $f(c)$ 가 正確하게 무엇인가 밝힐 수는 없으나 $f(c)$ 가 C에 正比例하지 않고 있음에 注意해 볼만하다.

T_1 이 대체로 그림 11에서 보면 0.2 μF 以下에서는 近似的으로 C에 比例하고 0.2 μF 보다 큰 곳에서는 그 比例係數가 또한 달라지며, 0.4 μF 以上에서 다시 한번 比例係數가 달라지고 있음을 알 수 있다. 이는 $Q = CV$ 에서 C의 값이 커짐에 따라 축적된 電荷의 量이 變化되므로 素子の 消散熱量과 密接한 關係를 가지므로서 素子の 周邊溫度와는 關係없이 放電時에 局部的으로 溫度를 增加시켜서 Vth 값을 變化시켜 주므로서 V-I 特性을 바꾸어 주기 때문인 것으로 볼 수 있다. 또한 T_2 는 C나 R_T 에 關係없이 恒常 一定한 값을 가지고 있다.

이는 on 狀態에서 抵抗값이 R_2 이므로 $T_2 = CR_2$ 가 되나, C 가 커지면 溫度가 上昇하여 R_2 가 보다 적어 지므로 即 C 에 逆比例하여 R_2 가 적어졌기 때문에 T_2 가 一定하게 유지되어졌다. 그리고 (11)式에서 보는 바와 같이 振幅을 $R_2 \rightarrow 0$ 라 놓으면

$$A_v = \frac{R_1}{R_T + R_1} V_1 \text{ 이 되고 } R_T \text{가 } R_1 \text{에 比하여 극}$$

히 크며 R_1 의 變化가 微細하므로 發振波形的 振幅變化도 微細하다. 따라서 振幅의 差를 測定하기 어려웠던 點을 理解할 수 있다.

그리고 抵抗값이 적어지면 bias가 一定하므로 素子の 加熱이 커서 自體溫度가 높아져 흐르는 電流가 커지고 $V-I$ 特性이 變化하므로 不安定하게 되어 線形的인 關係에서 크게 벗어나음을 알 수 있다. 그림 12는

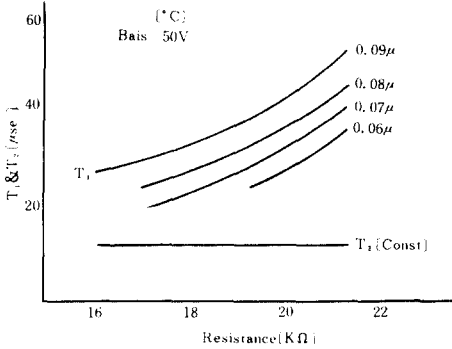


그림 12. 발진주파수가 높을 때 T_1 , T_2 와 R_T 와의 관계

Fig. 12. T_1 , T_2 vs. series resistance for higher oscillation frequencies.

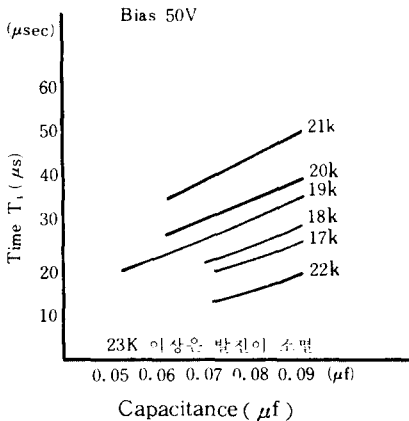


그림 13. T_1 과 C 와의 관계 곡선
Fig. 13. Charging time T_1 vs. C for different series resistances.

C 를 파라미터로 했을 때 T_1 및 T_2 와 R_T 와의 關係를 나타낸 것으로서 C 의 값이 적으므로 그림 10에 비하여 比例係數가 낮음을 알 수 있고, 그림 13은 R_T 를 파라미터로 한 T_1 과 C 와의 關係를 圖示한 것으로서 그림 11에 비하여 C 의 값이 적으므로 T_1 값이 적었으며, 이 實驗에서 特異한 것은 R_T 가 커짐에 따라 T_1 도 增加되다가 21KΩ을 限界點으로 하여 22 KΩ일 때는 갑자기 T_1 이 적어지고 23 KΩ以上에서는 T_1 이 存在하지 않으므로 發振現象이 소멸됨을 알 수 있었다.

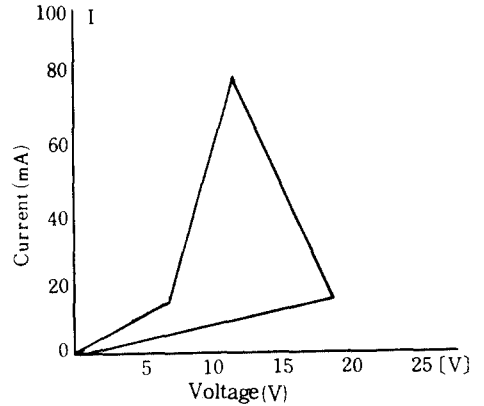


그림 14. 약간 열화된 소자의 Carve tracer에 의한 곡선

Fig. 14. V-I curve of degraded C. T. R.

이번에는 素子에 電流를 너무 많이 흘리면 약간 素子가 劣化되어 $V-I$ 特性이 그림 14와 같이 變化됨을 볼 수 있었다. 이 그림 14에서는 R_2 抵抗값이 非線形的인진 하나 약간 增加되었다. 한편, 이와 같은 素子에서도 發振現象을 볼 수 있었다. 이번엔 bias 電壓도

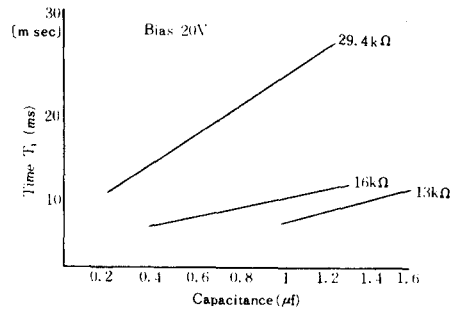


그림 15. Bias 20V일 때 T_1 과 C 와의 관계
Fig. 15. Charging time T_1 at bias 20V vs. capacitance for different resistances.

可變시켜가며 測定하였더니 bias가 20V일 때는 그림 15와 같이 되고, 30V일 때는 그림 16, 50V일 때는 그림 17과 같은 關係를 얻었다.

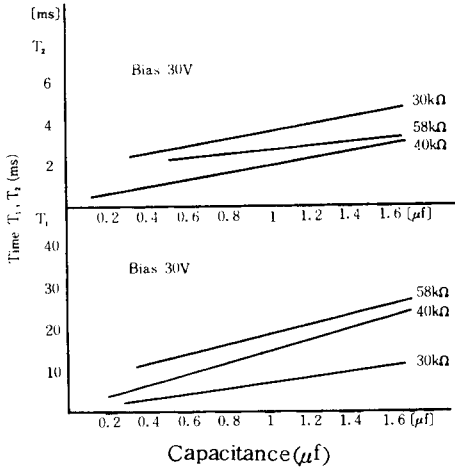


그림 16. Bias 30V일 때 T_1 , T_2 와 C의 관계
Fig. 16. Charging time T_1 and discharging time T_2 for different C.R at 30 V bias.

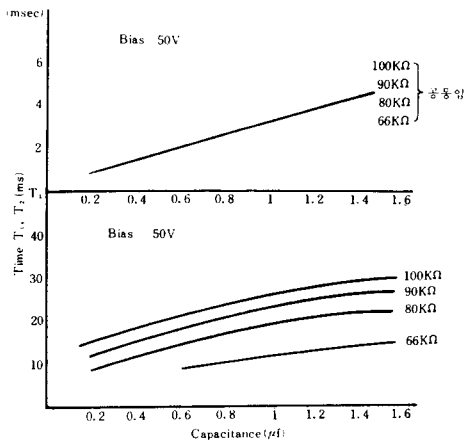


그림 17. Bias 50V일 때 T_1 , T_2 와 C와의 관계
Fig. 17. Charging time T_1 and discharging time T_2 for different C.R at 50 V bias.

T_1 은 어느 것이나 R_T 가 일정할 때는 C에 比例하고 있음을 볼 수 있다. 또한 T_2 도 C와 R_T 에 比例하고 있었다. 그러나 30V일 때는 R_T 의 값에 따라서 T_2 가 달라진 反面에 bias가 50V일 때는 R_T 에 關係없이 C에만 比例함을 볼 수 있다.

이는 bias가 달라지면 特性曲線이 바뀐다는 것을

意味한다. 그러므로 R_2 의 값이 一定하지 못하므로 bias가 30V일 때는 R_T 의 값에 따라 달라진 것으로 볼 수 있고, 이는 R_T 가 달라짐에 따라 흐르는 電流 값이 크게 달라져서 V_{th} 를 다르게 해주므로써, 素子の 溫度變化가 R_T 에 따라 크게 달라지게 되어 오는 現象이라 보여진다. 그리고 50V일 때는 R_T 가 대체로 커서 電流의 變化가 적어 V_{th} 가 一定하게 유지되고 素子の 溫度에 變化를 적게 주므로써 R_2 의 값이 一定하게 되어 같은 값을 가진다는 것을 알 수 있다.

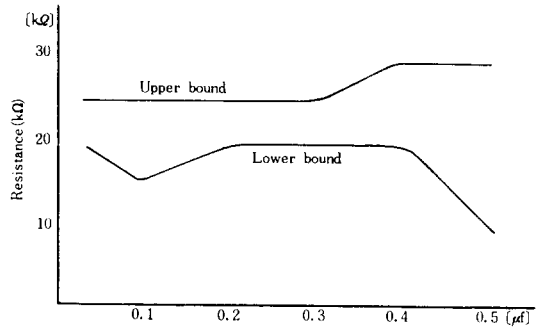


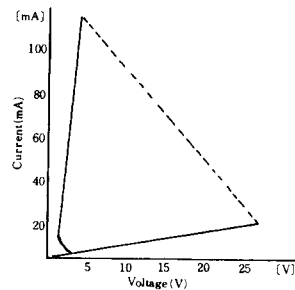
그림 18. 발진현상이 관측될 수 있는 영역에서 저항 값의 상한과 하한 (Bias 50V, 측정시 주 위온도 0°C)

Fig. 18. The oscillating region at 50 V bias, 0°C.

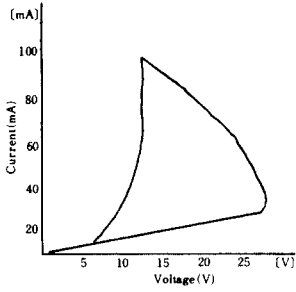
끝으로 C에 따라서 發振을 보여줄 수 있는 抵抗 값의 上限값과 下限값을 보여 주는 graph를 그림 18에서 보여 주고 있다.

3-3. 諸 考 察

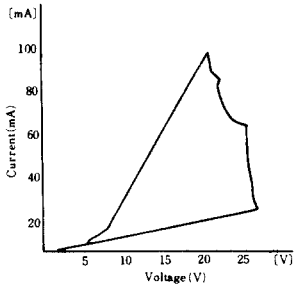
그림 19는 C, T, R素子が 使用中 空氣中の 酸素와 의 접촉에 依하여 劣化됨에 따라 curve tracer에 依한 劣化過程을 表示한 그림이다. 그림 19(a)와 같은 경우는 약간의 劣化가 촉진되어 on狀態일 때의 抵抗 값이 약간 커지고, off에서 on狀態로의 switching이



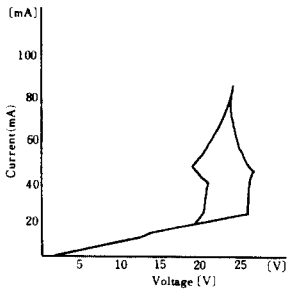
a) Original curve.



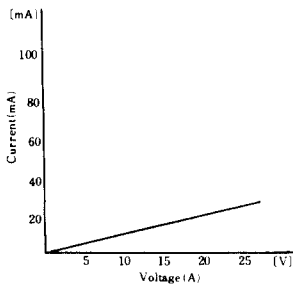
b) First degraded curve.



c) Second degraded curve.



d) Third degraded curve.



e) Final degraded curve.

그림 19. 劣化과정을 curve tracer 로 측정한 곡선
Fig. 19. V-I curves according to the degradation of C. T. R.

느리므로 뚜렷하게 보이고 있음을 알 수 있다.

이러한 경우 發振波形的 周波數는 약간 작아지며, 即 T_1 도 약간 길어지고 T_2 도 약간 增加되어 $T_2=12 \mu\text{sec}$ 이던 것이 $T_2=16 \mu\text{sec}$ 程度로 길어졌음이 測定으로 確認할 수 있었다. 그림 19(a)가 더욱 劣化되면 그림 19(b)와 같이 變化하고, 다시 電流를 더욱 增加시켜서 時間이 數時間 경과하면 그림 19(c), (d)를 거쳐 (e)로 바뀌게 된다. 그림 19에서 (d)까지는 미미하나 發振波形的은 觀測할 수 있었다. 그림 19(e)는 더 어미스터와 같은 性質을 가지고 있으며 이는 還元시키기 이전 狀態로 된 것으로 생각된다. 그리고 이를 다시 400°C $\text{NH}_3 + \text{N}_2$ gas 雰圍氣에서 還元시킨 結果, 그림 20과 같은 것을 얻었다. 卽, on 狀態로 되어 있어서 抵抗값이 극히 적은 것으로 바뀌었다.

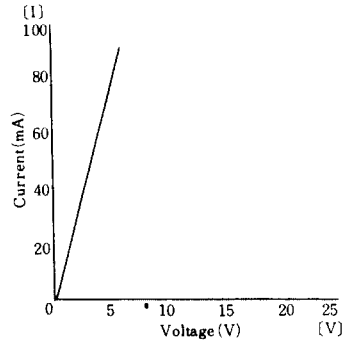


그림 20. 劣化된 소자를 환원시켰을 때 curve tracer에 의한 V-I 특성

Fig. 20. V-I curve of reducer C. T. R after degradation.

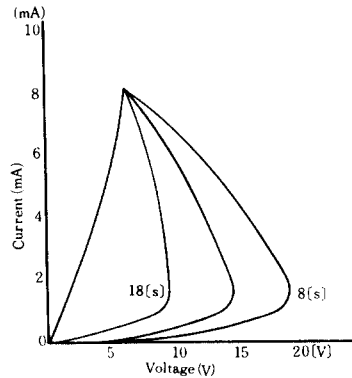


그림 21. 소자의 전극간격이 고르지 못하고 두껍게 제조된 것의 V-I 특성

Fig. 21. V-I curve where electrode separation is large & nonuniform.

이를 다시 900°C 로 加熱, 1分後 quenching 하니

本來의 狀態로 다시 회복되었다. 이것으로 보아 이 素子는 空氣의 접촉을 막을 수 있도록 皮막으로 保護해야 하며 發熱되는 熱量을 급히 放熱할 수 있도록 해야 發振素子로서 使用할 수 있음을 알 수 있다.

그림 21은 素子の 電極간격이 코르지 못하여 素子가 두껍게 만들어진 것에서 얻어진 現象으로 熱量이 빨리 消散되지 않으므로서 時間이 지남에 따라 特性 曲線의 V_{th} 點이 移動해가고 있음을 보여 주고 있다.

結論으로 C. T. R素子에 依한 發振現象은 材料的 熱的 現象으로 說明하는 것이 타당하다.

4. 結 論

本 論文에서 實驗을 통하여 얻은 結果를 要約하면 다음과 같다.

1) 바나듐 酸化物半導體의 性質은 還元에 依하여 유리질에서 結晶質로 바뀌고 있다. 即 V^{+5} 에서 V^{+4} 및 V^{+3} 으로 移行하므로서 X-ray 회절상에 peak가 나타난다.

2) C. T. R의 性質은 적절한 還元에 依해서 V^{+4} 가 많이 생기고 V^{+3} 이 적게 생긴 程度에 따라 抵抗 急變性이 큰것이 얻어진다. 勿論 素子の 燒結後에는 quenching을 시켜야만 抵抗 急變性이 나타난다. 抵抗 急變性이 나타나는 溫度는 68°C 程度가 된다.

3) C. T. R의 抵抗 急變性이 큰 것일수록 switching 速度가 빠르므로 높은 周波數의 發振波形을 얻을 수 있었다.

4) C. T. R의 抵抗 急變性은 熱的 現象이므로 그 發振波形 解析에서도 既存의 C. N. R素子와는 다르다는 것을 알 수 있었다.

5) T_1 은 C와 R_T 에 依하여 그 값이 달라져도 T_2 의 값은 素子の switching 速度에 依하여 支配되고 있었다.

6) 劣化現象은 空氣中の 酸素에 依한 것임을 알 수 있고, 다시 再生될 수 있었다.

參 考 文 獻

1. F. J. Morin; "Oxide Switch show a metal to insulator transition in V_2O_3 " phys. May, 7, 961 (1962).
2. J. B. Goodenough; "Direct Cation-Cation interactions in Several oxides" phys. Rev, 117, 1442(1960).
3. H. Futaki; "A New Type Semiconductor" Jap. J. App. phys. 4, 28(1965).
4. H. Futaki & M. Aoki; "Effects of various Doping Elements on the Transistor Temperature of Vanadium Oxide Semiconductor" Jap. J. App. phys. 8, 1008(1969).
5. S. Koide & H. Takei; J. Phys. Soc. Japan. 22, 946(1967).
6. I. Kitahiro & A. Watanabe; Japan J. Appl. phys, 6, 1023 (1969).
7. H. Futaki; "新しい半導體素子クリテジスタとその應用" エレクトロニクス. 9, 968, (1964).
8. F. J. Morin; "Oxides of the 3rd Transistor, Metals" B. S. T. J, 37, 1047, (1958).
9. N. F. Mott; Proc, 2nd Int, Comp. J. Noncrystal Solids, Vol. 4, (1970).
10. I. G. Austin; Phys. Mag, 7, 961(1962).
11. S. Koide & H. Takei; J. phys soc. Japan, 22, 946.C.
12. I. Kitahiro & A. Watanabe; Jap. J. Appl phys. 6, 1023, (1967).
13. H. Fu Taki; "Critical Temperature Resistor" 日立評論, 47卷 3號 64pp. (1967).

