

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

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

鄭 煥 宰\*  
(Jung, Hwanjae )

(第 16 卷 6 號의 계속……)

要 約

5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -5Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체에서 V-I특성의 규격화, thermal current runaway의 인가 step 전압의 존성, current channel의 분석등을 연구하였다.

5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -5Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체의 switching 특성의 측정으로부터 전기적 switching 기구는 thermal ionic breakdown으로 설명된다.

### Abstract

Studies have been performed on the normalization of V-I characteristics, the dependence of current runaway on the applied step voltage and the analysis of the current channel in the sintered 5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -5Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

From the measurement of switching properties of the sintered 5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -5Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, it is explained that the electrical switching mechanism is that of thermal ionic breakdown.

### 1. 서 론

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 주성분으로 하는 소결체는 전기적 forming을 행하면, 결정내나 표면에 conductive path를 형성하고, 부성저항, 도전 switching, memory 효과를 나타내게된다. 이러한 conductive path는 forming시 발생한 고온으로 인해  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 분해하여서 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 되며 이것이 conductive path를 구성한다는 가능성<sup>[1]</sup>이 기대되며, 또 이러한 Fe계 산화물에 대한 conductive path는 모체와의 산소함유량의 차에 의해 발생한다는 생각이 보편적이다. 예를 들면 C<sub>11</sub>를 첨가한 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등의 도전현상<sup>[2]</sup>에 있어서 그 가능성이 논의되고 있다. 그러나 이 con-

ductive path가 전류에 의한 가열등으로 그 표면이 재산화 피복되므로 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 검출은 어렵다.

본 논문에서는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 5 : 5로 하여 800°C에서 2시간 소결한 시료의 전기적 switching에 대해서 명확한 mechanism을 밝히기 위해 DC 및 AC switching, single step voltage에 의한 thermal current runaway, current channel의 관찰과 분석등의 연구방법에의해 검토한 결과 5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -5Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체의 전기적 switching은 thermal-ionic breakdown mechanism<sup>[3]</sup>으로 생각된다

### II. 실험

#### 1. 시료준비

4N의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 사용하여, mol% 5:5로 평량하여 ball-mill로 잘 혼합한 후 disc형으로 성형, 800°C에서 2시간 동안 소결, 공기중에서 급냉한 후 표면을 잘 연마하여 사용하였다.

\* 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: 1980年 1月 8日

2. 특성 측정

전극은 tungsten으로 표면에 two point contact를 하였으며, Keithley 610C electrometer, Keithley 171 digital voltmeter, Tektronix 7704A oscilloscope의 측정기기와 hewlett packard 410B의 DC 1500V의 가변정전 압전원, pulse 폭이 10μsec ~ 20msec인 single pulse generator를 제작하여 내전압이 높은 transistor로서 high voltage를 switching하여 current runaway를 측정하였고, electro microscope X-ray analysis는 KIST에 의뢰하여 측정하였다.

III. 실험결과와 고찰

1. switching 특성

(1) DC switching

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 5:5의 mol %로 혼합성형한 시료를 800°C에서 2시간 동안 소결하여 얻은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체에 0.2mm간격으로 tungsten을 point contact electrode로 설치하여 DC 전압을 인가 하였을때 그림 1과 같은 switching현상을 나타냈다.

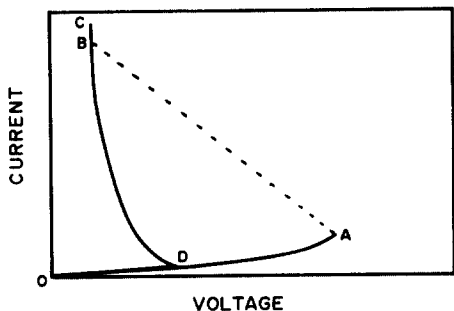


그림 1. RC charging voltage에 의한 switching 특성  
Fig. 1. Switching effect by RC charging voltage.

처음 시료에 DC전압을 500V/sec의 속도로 인가할 때 전류는 작지만 전압에 비례하여 증가하다가 지수함수적으로 증가한다. 그러다 순간적으로 B점에 이르게 된다. 이때 인가전압을 감소시키면 B점에서 A점을 가지지 않고 D점을 거쳐 O점에 이른다. 이러한 switching 현상으로 볼 때 C. N. Berglund<sup>4</sup>의 분류에 의하면 electronic modified thermal effect에 속한다.

만일 이 switching 현상이 conductive current channel의 형성으로 일어난다면 energy의 대부분은 channel을 통하여 discharge하게 되며, 이때 swit-

ching electric field에 의해 일시적인 가열효과가 나타나는데 field가 1000V/cm 이하이면 온도 상승을 무시할 수 있으나 100,000V/cm 이상이면 switching discharge는 섭씨 수백도의 온도 상승을 가져와 시료의 melting 또는 evaporation등을 일으키기도 한다. 본 시료에서는 switching electric field가 10<sup>5</sup> V/cm로서 N. Klein<sup>5</sup>이 지적한 thermal switching을 일으키기 위한 electric field범위내에 들며, switching 후 current channel을 관찰할 수 있어 이 switching이 thermal effect임을 암시해 주고 있다.

이러한 DC switching을 V/V<sub>th</sub>와 I/I<sub>th</sub>로 규격화시키면 (V<sub>th</sub>: switching voltage, I<sub>th</sub>: switching current), 그림 2와 같다. 실선은 C. N. Berglund<sup>4</sup>

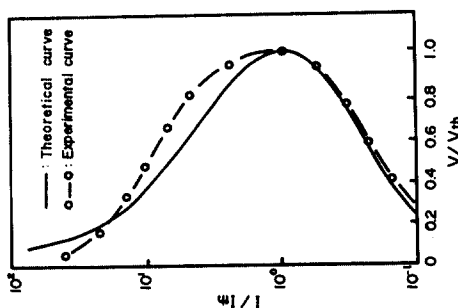


그림 2. 규격화된 V - I 특성  
Fig. 2. Normalized V - I curve.

의 switching의 열적이론에 의한 규격화된 V-I 특성 곡선이며 관계식은 다음과 같다.

$$\frac{V}{V_{th}} = 2 \cdot \frac{I}{I_{th}} \cdot \frac{1}{1 + (\frac{I}{I_{th}})^2} \dots\dots\dots (1)$$

점선은 본 실험에서 사용한 시료의 실험곡선이다. Threshold voltage까지는 이론치에 거의 일치하나, switching 직후 부터는 current가 거 많은 양으로 나타났다. 이는 switching이 일어날 때까지는 전극으로부터 주입된 전류에 의한 self-joule 열에 의하고, 일단 joule 열에 의해 두 전극간에 시료물질이 용융되면서 current channel이 형성되면, 이 열적효과에 더불어 어떠한 전기력 전도현상이 첨가되기 때문에 전류치가 많아졌다고 생각된다.

2. AC switching

시료에 직렬저항을 100K Ω으로 하고 60Hz의 교류 전압을 인가했을 때 초기에는 사진 1과 같은 전류력의 특성을 나타냈으나, 높은 전압을 인가하게

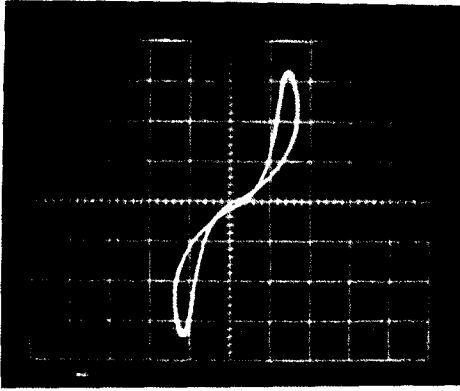


사진 1. 60 Hz 교류전압에 의한 V - I 특성  
수평축 : 100V/div. 수직축 : 2mA/div.

Photo 1. Oscilloscope presentations of the V-I characteristics for 60Hz sine wave input.

Hor. : 100V/div. Ver. : 2mA/div.

되면 저저항상태로 돌입하여 수직축에 거의 가까운 직선을 나타내었다.

2. Transient process

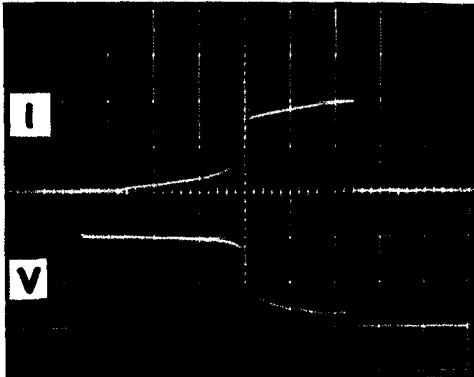


사진 2. 방형파 전압에 따른 switching  
수평 : 1m sec/div., 수직 : (상) 50 mA/div., (하) 500V/div.

photo 2. Switching by single step voltage.

Hor. : 1m sec/div. Ver. : (upper) 50mA/div., (lower) 500V/div.

사진 2는 pulse 폭 6 m sec. pulse voltage 1000V 인 single step voltage 를 인가하여 synchroscope로 촬영한 사진이다. 소인시간은 1msec/div. 전압은 500V/div. 전류는 50mA/div 로 하였다. 처음 전압이 인가되면 서서히 전류가 증가하나 어느 기간이 경과하면 전류가 갑자기 증가하고 전압은 감소하는

switching 현상이 나타났다. 이 시간의 경과 (time-lag:  $\tau_d$ )는 discharge path의 저항, 시료의 capacity, external series resistor 등의 영향을 받는다.  $\tau_d$  시간후 전류의 갑작스런 증가는 전류에 의한 self-joule heating에 의해 current channel이 형성되었음이며 이는 current channel의 온도를 가속화 한다.

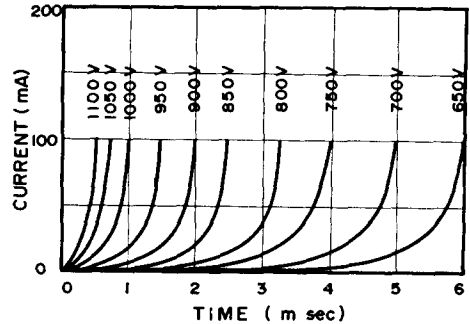


그림 3. 인가 방형파 전압에 따른 thermal current runaway

Fig 3. Thermal current runaway v.s. time with applied single step voltage.

그림 3은 인가 step 전압에 따른 thermal current runaway를 시간에 대해 측정된 것으로 여러 step 전압에 따라 점점을 달리하면서 측정된 것을 한데 모은 그림이다. 본 실험에서는 100mA가 최대 전류치가 되도록 series 저항을 조절하여 측정하였다.

인가 step 전압에 따른  $\tau_d$ 의 의존성은  $NKlan^{[6]}$  등과 같은 현상을 보였으며, C. N. Berglund<sup>[4]</sup>는 destructive 온도 상승에 대한 thermal current runaway time  $\tau_d$ 는  $\tau_d$  step pulse 전압의 함수

$$V_p = \frac{h}{b} \log [hKB (K\tau_d/C H^2) / a\sigma_0 H V_p] \dots (2)$$

로 주어지나는 이론식을 내세웠는데, 본 실험의 결과를 (2)식에 비추어 볼 때 잘 일치하고 있다.

$\tau_d$ 가 m sec. order 인것과 인가전압이 높을 수록 6m sec 에서 0.4m sec 로 짧아짐을 볼 때, 인가전압에 따른 current에 의해 joule 열의 량이  $\tau_d$ 에 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

3. Current channel

100mA로 전류를 제한한 회로를 이용하여 DC switching을 행한 후 두전극 사이에는 앞서 발표한 논문 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체의 전기적 switching 특성 (I))과 같이 "+" 전극 부위가 크고 "-" 전극부위

가 작고, “+”에서 “-”로 흘러가는 듯한 물질무늬가 형성된 흑색의 current channel을 관찰하였다.

이는 switching시 발생한 joule열로 시료의 도전도가 가열되어  $Fe_2O_3$ 와  $Bi_2O_3$ 의 열분해온도 이상의 고온이 되어 산소가 탈출된 Fe와 Bi ion이 “-”전극으로 몰려 가는 것으로 생각된다. 이러한 현상은 W. T. Kim<sup>[3]</sup>의  $CuSb_2O_4$ 와 흡사하다. 즉, current channel에 발생한 열량은 열손실을 무시하면

$$W = V_F \times C \times \rho \times (T_S - T) \dots\dots\dots (3)$$

로 주어진다. 여기서  $V_F$ 는 current channel의 체적, C는 비열,  $\rho$ 는 밀도,  $T_S$ 는 switching시 온도, T는 주위온도이다. current channel을 간단히 하기 위해 반원추형으로 생각하면 체적은

$$V_F = \frac{1}{2} \times \frac{1}{3} \pi a (r_1^2 + r_2^2 + r_1 r_2) \dots\dots\dots (4)$$

가 된다. 이때 a는 전극간 거리,  $r_1$ 은 큰원의 반지름,  $r_2$ 는 작은원의 반지름이다.  $Fe_2O_3$ 와  $Bi_2O_3$ 가 5 : 5의 비율이므로  $47.2 \text{ cal/gr } ^\circ\text{C}$ ,  $\rho$ 는 시료의 비중 1.6을 대입하고, a,  $r_1$ ,  $r_2$ 는 실측치를 대입하여 계산하면 switching시 온도는  $1000^\circ\text{C}$ 가 넘는다. 이온도에서는  $Fe_2O_3$ 와  $Bi_2O_3$ 가 열분해하여 금속ion이 발생하여 전도도가 높아진다고 생각할 수 있다.

Current channel의 조성을 검토하기 위하여 electron microscope X-ray analysis를 해 본 결과 사진 3과 같이 흑색의 current channel부근에서 Fe K $\alpha$ 선과 Bi K $\alpha$ 선의 세기가 증가되어 있으나 FeK $\alpha$ 선의 강도로 보아 Fe 산화물이 current channel을 주로 이루고 있음을 알 수 있다.

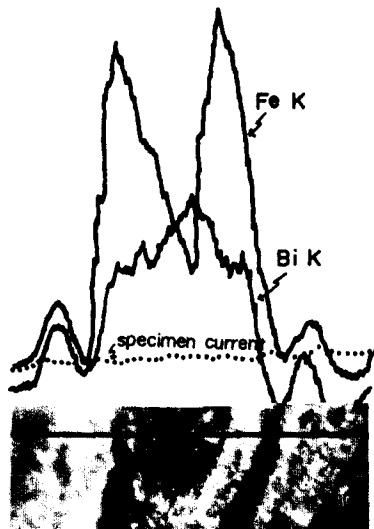


사진 3. Current channel의 electron microscope X-ray analysis.

Photo 3. Electron microscope X-ray analysis of current channel.

IV. 결 론

$Fe_2O_3$ 와  $Bi_2O_3$ 를 5 : 5의 mol %로 혼합성형한 시료를  $800^\circ\text{C}$ 에서 2시간동안 소결하여 얻은  $Fe_2O_3 - Bi_2O_3$  소결체에서 switching특성이 관찰되었다.

V-I특성의 규격화, thermal current runaway의 인가 step voltage의존성, current channel의 electron microscope X-ray analysis 및 표면관찰들로부터,  $Fe_2O_3 - Bi_2O_3$  소결체의 전기적 switching은 초기에 전극으로부터 주입된 전류에 의해 전류통로가 가열되어 어느 일정 온도에 이를 때 전류통로 부위의 물질이 열분해하여 ion화 상태로 돌입 전류가 급증한다고 생각된다.

이상의 결과로  $Fe_2O_3 - Bi_2O_3$  소결체의 전기적 switching특성은 thermal-ionic breakdown 기구로 설명할 수 있다.

參 考 文 獻

1. 官本正章 外三人 : 粉體および 粉末冶金, 21, 205 (1974).
2. T. F. Newkirk and G. D. Hedden : Am. Ceram. Soc. Bull., 41, 281 (1962).
3. W. T. Kim : J. of Natuaral Science. Chunnam Univ., 5, 85, (1974).
4. C. N. Berglund and N. Klein ; proc. of the I. E. E. E., 59, 1099 (1971).
5. N. Klenin ; "Electrical breakdown in solids," in Advances in Electronics and Electron physics, Marton, Ed., Newyork, Academic press, 26, 309 (1969).
6. N. Klein and E. Burstein ; J. Appl. phys. 40, 2728 (1969).