

NiO의 Semiconductivity에 관한 연구

延世大 理工大 化學科

崔 在 時 · 呂 鐵 敏

(1967. 11. 20. 受理)

A Study on the Conductivity of Polycrystalline Semiconductor Nickel Oxide

by

JAE SHI CHOI and CHUL HYUN YO

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul

(Received November 20, 1967)

ABSTRACT

The conductivity of polycrystalline NiO is measured in the temperature range of 200°C to 800°C under oxygen pressures from 1.52×10^3 mmHg to 10^{-4} mmHg.

The plots of the $\log \sigma$ vs $1/T$ at constant oxygen pressure are found to be linear and the activation energies obtained from the slopes of these plots show that the energies are greater under high oxygen pressure than under low pressure. The transition points are found from the curves.

The dependence of the conductivity on the O_2 pressure, in the above temperature range, is to be regular but it does not obey the theoretical expression, i. e. $\sigma = K_{22} P^{1/4}$. The activation energies are calculated from the curves at the various condition.

結 論

NiO는 電氣的인 性質때문에 많은 研究의 對象이 되었다. 1953年 F. J. Morin⁽¹⁾은 NiO의 電氣的인 性質에 關하여 研究하였고 1954年 R. R. Heike는 NiO의 磁氣的 構造와 電氣傳導度의 關係를 研究한 바 있다. 1961年 S. P. Mitoff는 NiO에 있어서 電氣傳導度와 熱力學的 平衡에 關하여 研究하였다. 이들 研究者들은 sampling에 있어서 NiO의 powder를 sintering하여 사용했으므로 低濕과 低壓에서 電氣傳導度를 精確히 測定할 수 없었다. 따라서 이들 研究者들은 conductivity의 sensitivity가 큰 條件인 비교적 높은 溫度와 높은 O_2 press. 하에서만 實驗을 하였다. 그러나 本 實驗에서는 200°C~800°C 溫度範圍와 $1.52 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mmHg의 O_2 press. 에서 20°C 間隔의 各 溫度에서 NiO의 電氣傳導度를 測定하였다. Sampling은 specpure Ni rod를 cutting하여 oxide를 만들고 oxide層을 内部에 남은 metal과 分離하여 다시 sampling하여 사용하였다. 이

와같은 本 實驗을 통하여 몇가지 새로운 事實을 알 수가 있었다. 이에 對하여 論하려고 한다.

實 驗

(1) Sample preparation and apparatus

測定에 사용된 試料은 Johnson Mathey Co의 specpure Ni rod를 $0.16 \times 0.43 \times 1.33$ cm의 直六面體로 만들었다. File로 갈고 silicon carbide의 abrasive paper (No. 1,000)로 갈아서 dil HNO₃ solution으로 etching하고 다시 saturated (NH₄)₂S₂O₈ solution에 etching한 후 washing하여 dry시켰다. 이것을 900°C에서 212時間 annealing하여 oxide층을 만들고 oxide층만 cutting하여 1,250°C에서 12時間 annealing하여 size가 $0.075 \times 0.525 \times 0.9$ cm 정도의 sample을 얻었다.

(NH₄)₂S₂O₈ solution으로 3分 etching하고 d-HNO₃로 2分 다시 etching하여 washing하고 dry시켜 sample container의 leads (Pt wire)에 contact시켰다. Contact는 $L=0.193$ cm $A=0.075 \times 0.525$ (cm²)의도록 tight하

Table 1. Impurity analysis of Ni

Elements	ppm
Cu	5
Fe	5
Si	5
Al	4
Mg	3
Cd	1
Mn	less than 1

分析者: 地質調査所 高光在, 方法: Spectroscopy

게 시켰다. (단 L 은 voltage lead 사이의 間隔, A 는 sample 의 斷面積)

사용된 實驗裝置는 Fig. 1에서 보는 바와같이 vacuum system 에 sample container 가 連結되어 있고 이 sample container 가 furnace assembly 에 들어가도록 裝置하였다. Sample container 는 quartz tube 로 만들어 比較的 높은 濃度에도 견딜 수 있게 하였다. Glass joint 를 통

히 sample container 에 4 개의 Pt lead 를 連結하여 下端 에 sample 을 contact 시켰다.

Fig. 2에서 보는 바와같이 sample 을 contact 시킨 4 개의 lead 中 안쪽 2 lead 는 Leeds & Northrup K-2 potentiometer 에 連結하여 voltage 를 測定하고 바깥쪽 2 lead 는 ammeter 를 통해 battery 에 連結하여 D. C. current 를 測定하였다.

(2) Experimental procedure

測定法은 試料의 溫度와 酸素壓力을 顯하는 條件으로 만든 다음 vacuum system 과 sample container 의 連結을 stop cock 로 닫는다. Conductivity 를 測定하는 式 $\sigma = \frac{IL}{VA}$ 에서 I 는 ammeter 로 μ a 까지 測定하고, voltage 는 Leeds & Northrup K-2 potentiometer 를 사용하여 測定하였으며 sample 의 size 는 micrometer 로 voltage lead 사이의 間隔 L 과 sample 의 斷面積 A 를 測定함으로써 conductivity 를 計算할 수 있다.

20° 溫度 間격으로 上昇시킬 때와 下降시킬 때에 各 酸素 壓力條件에서 測定한 實驗結果는 Table 2~4 와 같다.

1. Temp. controller
2. Al-Cr thermocouple
3. Furnace
4. NiO sample
5. Pt-lead
6. Vycore tube
7. Dry ice trap
8. McLeod gauge
9. Diffusion pump
10. Rotary pump

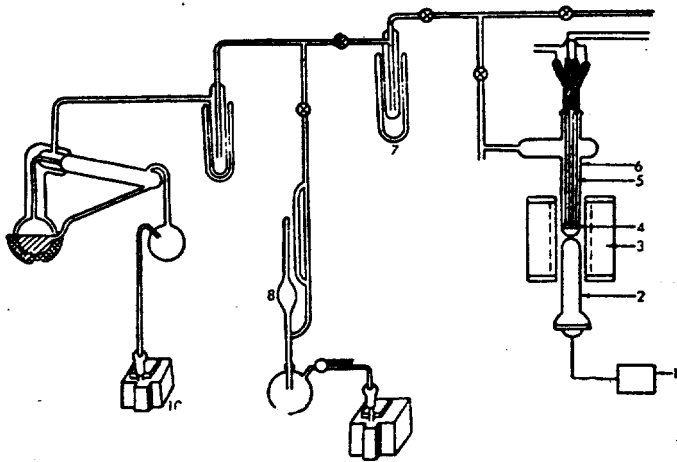
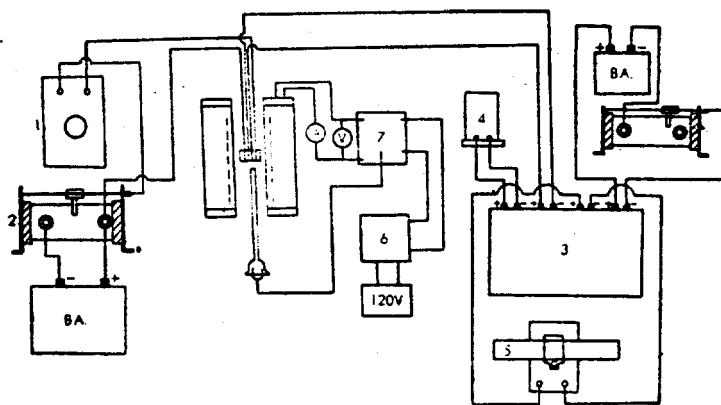


Figure 1. Schematic drawing of the furnace assembly and vacuum system



1. Ammeter
2. Rheostat
3. Leeds and Northrup K-2 potentiometer
4. Standard cell
5. Leeds and Northrup type E. galvanometer
6. Powerstat
7. Temp. controller

Figure 2. Schematic drawing of the measurement circuit

Table 2. $\log \sigma$ vs $1/T$
(Vacuum: 1×10^{-4} mmHg O_2 press., inc. temp.)

Temp	1000/T	σ	$\log \sigma$
210°C	2.0704	0.036438	-1.4384
230	1.9881	0.042128	-1.3754
250	1.9120	0.056101	-1.2915
270	1.8416	0.06647	-1.2482
290	1.7762	0.06920	-1.2012
310	1.7153	0.06494	-1.1875
320	1.6863	0.06883	-1.1622
340	1.6313	0.07016	-1.1539
360	1.5798	0.07385	-1.1316
380	1.5314	0.08106	-1.0912
400	1.4859	0.08595	-1.0655
420	1.4430	0.08953	-1.0482
440	1.4025	0.09878	-1.0467
460	1.3643	0.10985	-0.9586
470	1.3280	0.12584	-0.8996
490	1.3106	0.13559	-0.8665
510	1.2771	0.15105	-0.8210
530	1.2453	0.15853	-0.7990
550	1.2151	0.18255	-0.7374
570	1.1962	0.20255	-0.6921
590	1.1587	0.22588	-0.6450
610	1.1325	0.24027	-0.6172
630	1.1074	0.26353	-0.5780
650	1.0834	0.30332	-0.5131
670	1.0604	0.33688	-0.4730
690	1.0384	0.37021	-0.4353
710	1.0173	0.44560	-0.3610
730	0.9970	0.49362	-0.3063
750	0.9775	0.54161	-0.2660
770	0.9583	0.75994	-0.1192
790	0.9407	1.18111	-0.0719
810	0.9234	1.32876	-0.2625

實驗結果

Table 2는 1×10^{-4} mmHg O_2 press.에서 온도를 상승시키면서 conductivity를測定한 값이고 Table 3은 낮은 酸素壓力下에서 온도를降下시키면서 conductivity를測定한 값이다. Table 4는 이곳에 기록되지 않은 data도 있지만 各條件의 實驗結果에서測定한 activation energy를 나타낸다.

考 察

(a) Table 2와 Table 3의 data 및 1.52×10^2 mmHg O_2 press.에서 온도를上昇시킬 때와降下시킬 때 各各 20°C 간격으로 얻은 data를 $\log \sigma$ vs 1000/T로 plot한 것이 Fig. 3이다. 이 curve에서 보는 바와같이 O_2 press.가 같아지라도 增加하는 溫度와 減少하는 溫度에서 各

Table 3. $\log \sigma$ vs $1/T$
(Vacuum 1×10^{-4} mmHg O_2 press., dec. temp.)

Temp	1000/T	σ	$\log \sigma$
820°C	0.9147	1.86372	0.2704
800	0.9320	1.55606	0.1920
780	0.9497	1.27314	0.1048
760	0.9681	1.25682	0.0994
740	0.9872	1.22540	0.0881
720	1.0070	1.19551	0.0775
700	1.0277	1.16705	0.0671
680	1.0493	1.16705	0.0671
660	1.0718	1.12165	0.0500
640	1.0953	0.88158	-0.0547
620	1.1198	0.77191	-0.1124
600	1.1455	0.67608	-0.1700
580	1.1723	0.56863	-0.2452
560 ^a	1.2005	0.51058	-0.2919
540	1.2300	0.47913	-0.3196
520	1.2610	0.46155	-0.3357
500	1.2937	0.46154	-0.3913
480	1.3280	0.45681	-0.3401
460	1.3643	0.44886	-0.3478
440	1.4025	0.44040	-0.3561
420	1.4430	0.42734	-0.3693
400	1.4859	0.40376	-0.3938
380	1.5314	0.39850	-0.3995
360	1.5798	0.38294	-0.4168
340	1.6713	0.36254	-0.4412
320	1.6863	0.35011	-0.4558
300	1.7452	0.20635	-0.5139

Table 4. Activation energy at various condition

	O_2 Press. (mmHg)	E_{act} I (e.v.)	First Tran- sition Point	E_{act} II (e.v.)	Second Tran- sition Point	E_{act} III (e.v.)
Inc. Temp.	1.52×10^2	0.79	730°C	0.28	300°C	0.48
	1.40×10^{-2}	0.48	770	0.22	370	0.20
	1.00×10^{-4}	0.36	470	0.11		
	1.52×10^2	0.60	710	0.36	380	0.50
Dec. Temp.	1.00×10^{-2}	0.52	600	0.18	350	0.12
	1.00×10^{-4}	0.10	540	0.08		

各 conductivity가 다를 수 있으며 그 差異는 낮은 O_2 press.일수록 현저히 나타난다. 이것은 Knudsen effect⁽¹⁾와 thermodynamical equilibrium⁽²⁾의 形成이 얼마나 용이한가에 主要因이 있다고 말할 수 있다.

(b) Fig. 4는 O_2 press.가 1.52×10^2 mmHg, 1.4×10^{-2} mmHg 및 1.0×10^{-4} mmHg인 경우 各各 溫度를上昇시켜가면서 conductivity를測定하여 $\log \sigma$ vs 1000/T를 plot한 것이며 Fig. 5는 O_2 press.가 1.52×10^2 , 1.00×10^{-2} 및 1.00×10^{-4} mmHg인 경우 各各 溫度를降下시

켜 가면서 conductivity를 測定하여 $\log \sigma$ vs $1000/T$ 를 plot한 것이다. 理論적으로 NiO는 P-type conductor이며 excess O_2 press.에 의해 positive hole을 많이 形成하므로 $(2Ni^{2+} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow O^{2-} + 2Ni^{3+} + \square_N)$ O_2 press가 增加하면 conductivity도 增加해야 한다. 그러나 실제로 curve에서 보는 바와같이 Fig. 4와 Fig. 5에서 낮은 O_2 press.에서 더 높은 conductivity를 갖는 것을 알 수 있다. 이것은 hall mobility를 測定하여 carrier의 本質을 규명해야 確實한 結果를 說明할 수 있다. 그러나 本實驗 結果로서만 說明해 본다면 P-type semiconductor가 낮은 O_2 press.에서는 intrinsic semiconductor를 나타내는 외에 sample內에 存在하는 impurity도 impurity semiconductor를 나타내기 때문에 높은 O_2 press.에서 보다 도리어 높은 conductivity를 나타낸다고 할 수 있다.

(c) Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5에서 보는 바와 같이 curve에 transition point가 나타난다. 이것은 NiO가 다른 structure로 變한다기 보다는 오히려 conductivity에 關與되는 carrier의 type가 變한다고 생각된다. 낮은 O_2 press.에서는 하나의 transition point가 存在하고 높은 O_2 press.하에서는 두 개의 transition point가 存在함을

보여준다. 낮은 O_2 press. 下에서는 intrinsic semiconductor와 impurity conductivity가 conduction의 主要因이 되며 높은 O_2 press.에서는 P-type와 intrinsic type 및 impurity semiconductor 세 가지가 要因이 되기 때문이라고 생각된다.

(d) Transition point를 境界로 各部分의 slope에서 求한 activation energy의 값은 Table 4에서 보는 바와 같다. First transition point전의 E_{act} 의 값들을 보면, O_2 press.가 減少함에 따라 E_{act} 의 값도 減少함을 알 수가 있다. 다른 E_{act} 도 같은 統一性을 보여주고 있다. 이것은 activation energy를 vacancy formation energy E_f 와 carrier의 migration energy의 總和로 생각할 수 있는데 낮은 O_2 press.에서는 P-type carrier보다는 intrinsic conductivity⁽⁷⁾와 impurity conductivity에 의해 주로 conduction이 좌우되므로 P-type carrier를 만드는데 즉 vacancy formation energy가 必要하지 않다. 그러나 높은 O_2 press.에서는 세가지 要因에 의해 conductivity가 左右되므로 vacancy formation energy가 필요하다. 그런고로 낮은 O_2 press.에서의 E_{act} 는 높은 O_2 press.에서의 E_{act} 보다 작다고 說明할 수 있다.

(e) 이밖에 sampling를 할 때 preannealing을 끝마

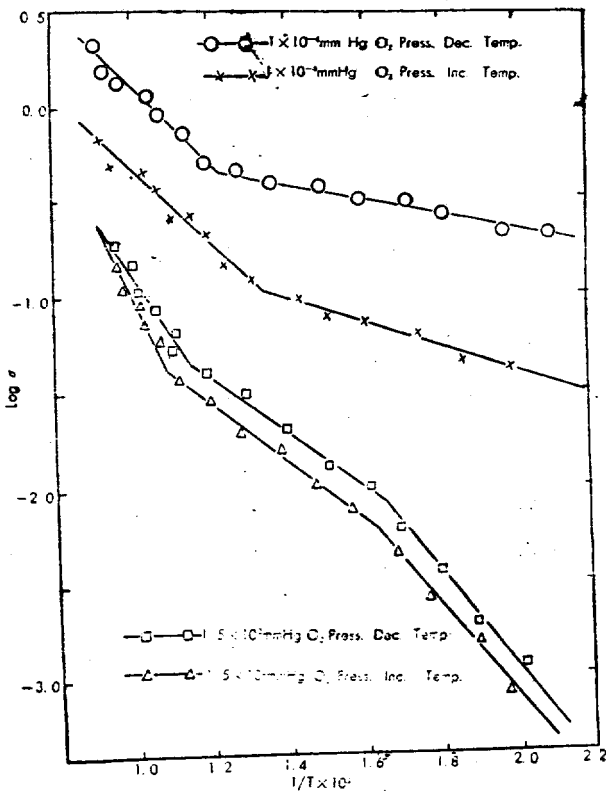


Figure 3. $\log \sigma$ vs $\frac{1}{T} \times 10^3$

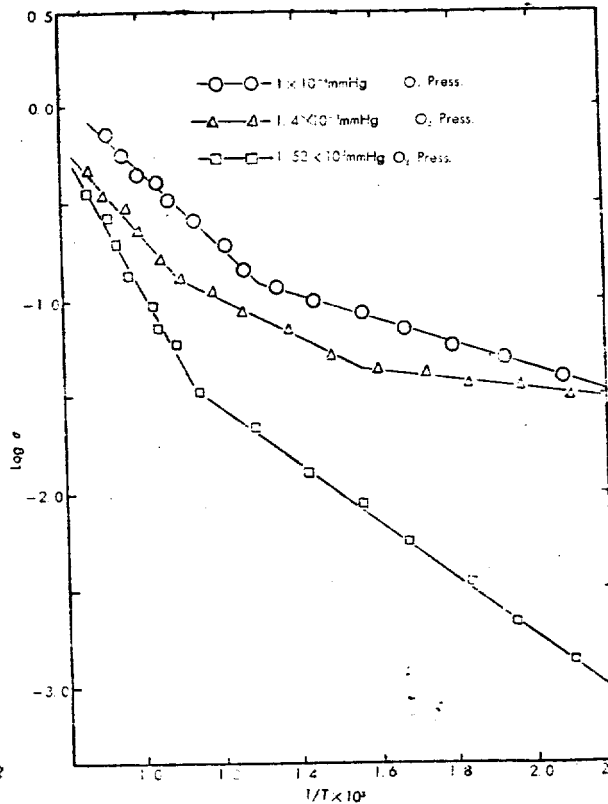


Figure 4. $\log \sigma$ vs $\frac{1}{T} \times 10^3$ (inc. temp.)

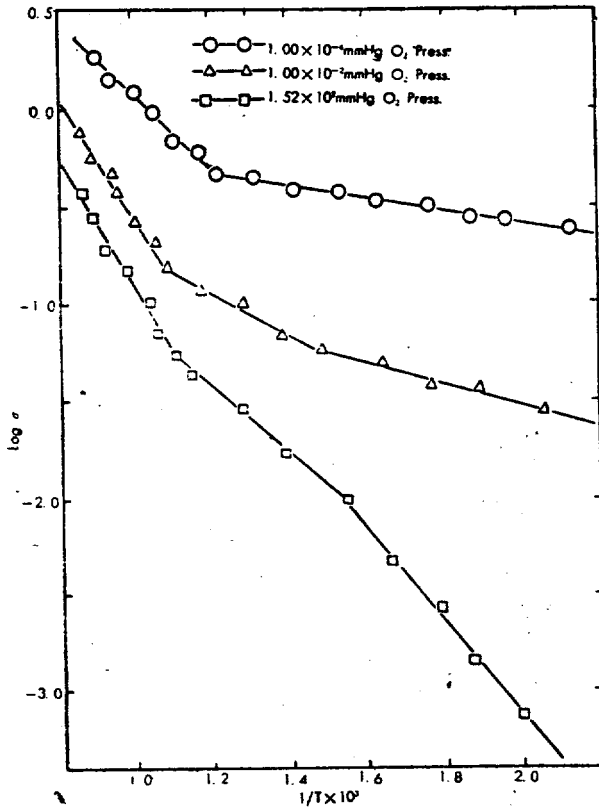


Figure 5. $\log \sigma$ vs $1/T \times 10^3$ (dec. temp.)

친, 다시 말하면 sample 内部에 Ni metal 이 들어 있는 sample 의 conductivity 가 good conductor 의 range 에 들어감을 알 수 있었다. 이것은 Cu_2O 에서는 stoppage 를 形成하여 内部에 있는 Cu-metal 이 conductivity 에 影響을 주지 않는에 反해 NiO 에서는 影響을 준다고

설명할 수 있으며 NiO semiconductor 와 Ni metal 사이 에 stoppage 를 形成하지 않고 Ni-metal 이 NiO 층에 恒시 diffuse 되고 있다는 것을 말해준다.

結 論

- (1) NiO 의 sampling 에서는 Cu_2O 의 경우와는 달리 metal oxide 層 사이에 stoppage 가 形成되지 않는다.
- (2) low O_2 press. 에서는 high O_2 press. 에서 보다 각 同一한 溫度에서 conductivity 가 높다. 이것은 P-type semiconductor 의 理論上 相異點을 보여준다.
- (3) S. P. Mitoff 의 이론치 $\sigma = K_{ox}(P_{ox})^{1/4}$ 는 本實驗같은 low O_2 press. 에서는 適用되지 않는다.
- (4) Carrier 의 變化에 對한 transition point 가 나타난다.
- (5) Transition point 를 境界로 각 條件에서 O_2 press. 가 감소하면 E_{act} 도 減少한다.

引用文獻

- 1) F. J. Morin; *Physical Review*, 93, 1199 (1954)
- 2) R. R. Heikes; *Physical Review*, 99, 1232 (1955)
- 3) S. P. Mitoff; *Journal of Chemical Physics*, 35, 882 (1961)
- 4) R. S. Toth, R. Kilkson, and D. Trivitch; *Physical Review*, 122, 482 (1961)
- 5) G. Parravans; *J. Chem. Phys.*, 23, 5-10 (1955)
- 6) J. J. Banenutz; *American Physical Society*, April 28-30 (1955)
- 7) T. J. Gray and P. W. Darby; *J. Phys. Chem.*, 60, 209-17 (1956)