Journal of the Korean Creamic Society
Vol. 20, No. 2, 1983
Printed in Republic of Korea

산화동에 있어 온도변화에 의한 전기전도도에 관한연구

안 영 필·이 희 동
한양대학교 무기재료공학과
(1982년 12월 29일 접수)

The Dependence of Electrical Conductivity of Cupric Oxide on Temperature

Young-Pil Ahn and Hee-Dong Lee
Dept. of Inorganic Material Eng., Hanyang Univ.
(Received Dec. 29, 1982)

ABSTRACT

We studied the dependence of electrical conduction mechanism of Cupric Oxide on temperature and measured the specific resistivity of sintered specimen from 600°C to 900°C. We considered the relations between electrical conductivity and temperature with reheating the sintered specimen. X-Ray diffraction patterns showed that lattice parameters of cupric oxide increased above 200°C. Cupric oxide had nostoichiometric compositions ($CuO_{1+\varepsilon}$) owing to the excess oxygen and showed hole conduction with energy gap of 0.15 eV below 650°C±10°C. Above 650°C±10°C, cupric oxide had the stoichiometric composition and showed electron-hole conduction owing to the intrinsic ionization with energy gap of 1.04 eV.

1. 서 론

산화동에는 산화제 Ⅰ동(Cu_2O)과 산화제 Ⅱ동(CuO)의 두 종류가 있는데 산화제 Ⅰ동(Cu_2O)의 경우 그 전기적 성질이 산소분압과 온도의 영향에 따라 P형 반도체(p-type semiconductor)로 오래전 부터 알려져 왔으며 중요한 전자재료(e. g. rectifier)로 사용되어 왔다. 그러나 산화제 Ⅱ동(CuO)의 경우는 Cu_2O에 비해 뚜렷한 전기적 특성이 없으며, 또한 그 전기적 물성에 대한 연구가 상당히 적은 편이다. 이는 CuO가 산소분압과 온도에 상당히 민감하고, 그 결정구조가 tenorite[1] 구조로써 NaCl형의 예외적인 독특한 구조를 하고 있으며, 천이금속산화물이 갖는 특이한 전기전도도 메카니즘과 시료의 처리과정에서 오는 불순물 영향등으로 전기적물성의 정확한 규명이 어려웠기 때문이 아닌가 한다. 일반적으로 천이금속산화물이 갖는 좁은에너지금지대(narrow energy gap)로 인해, 'energy band theory'가 적용되지 못하며, 자기적성질(magnetic property)이 전기전도도에 미치는 영향등을 고려해야 하므로 사실 전기전도메카니즘의 규명이 복잡하게 된다[2] 자기반도체(magnetic semiconductor) 측면에서 볼때 천이금속산화물의 전기전도도는 magnetic cation과 3d에너지 준위를 통해 밀접한 관계를 갖고 자기적성질의 원인이 되는 전자상태와 연관을 갖는다.

그리고 d밴드가 좁아서 'Blochk wilson's band theory'에서 무시한 전자사이의 정전기적 반발이 고려되어야 하는 동시에 전하운반자가 부근의 이온격자를 뒤틀리게 하면서 수반되는 분극에 의해 전자는 정전기적 'polaron'이라 불리는 quasi particle로써 간주되어 전기전도도는 hopping 현상에 의해 일어난다는 이론이 지배적이다. 이와같은 이론은 3d 천이 금속산화물에서 일어나는 전기전도도를 설명하는 동시에 magnetic polaron의 개념을 유도해 주며, 실제로 최근에는 여러가지 hopping model이 제안되어 정확한 해석을 얻으려고 하고 있다. 그러나 산화제 Ⅱ동이 3d 천이금속산화물이면서 산소분압과 온도의 영향에 따라 비화학양론적화합물(nonstoichiometric compound)을 만들기 때문에 이로인해 결정내부에 원자결함이 생성되어 전

하운반자가 hole에 의한 이온전도도를 보이고 있다. 즉 CuO가 금속원자가 부족한 비화학양론적 조성을 갖는다.

$1/2\ O_2 \rightleftarrows O_i^X$

$O_i^X \rightleftarrows O_i'' + 2h^\circ$

또는

$1/2\ O_2 \rightleftarrows V_M^X + O^\circ$

$V_M^X \rightleftarrows V_M' + h^\circ$

$V_M' \rightleftarrows V_M'' + h^\circ$

여기서

O_i^X ; CuO 결정격자내부로 격자간 산소 원자(interstitial oxygen atom)를 의미하며 첨자 i와 x는 각각 격자간 위치와 전기적중성을 의미한다.

V_M^X ; 금속원자가 vacancy로 존재하며 전기적으로 중성을 의미한다.

′ ; negative effective charge

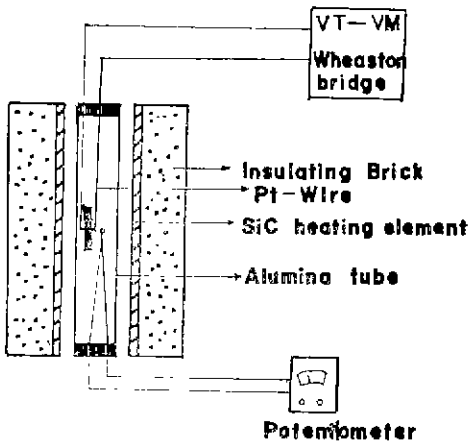
· ; positive effective charge

그러나 CuO가 hole 전도를 보이고 있지만 온도영향에 전기전도도가 intrinsic한 성질을 보이고 있지 못하며 그 경로가 어떤 경로를 따르는가에 대해선 최근까지 정확한 설명이 있지 못하다. 따라서 본 실험은 CuO의 전기전도도가 온도변화에 따라 변화하는 경로를 규명하고자 하는데 역점을 두어, 전기전도도와 온도와의 상관관계, 결정의 결함으로 인해 발생하는 결정격자의 변화를 조사하기 위해 X-ray 회절분석을 병행하였다. (X-ray는 30kv. 15mA Ni filter. Cu target).

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 시편은 Junsei chem. Co의 CuO 분말(99.999%)을 사용하여 직경 13mm, 두께 2mm, 압력 200kg/cm²로 성형한후 소성하여 준비하였다. 소성은 성형된 시편을 백금접시 위에서 250°C/hr의 승온속도로 900°C, 800°C, 700°C, 600°C, 500°C온도에서 1시간씩 유지시킨후 자연냉각하였다. 소성된 시편은 1200 mesh SiC 연마지로 연마한후 250°C에서 4시간 재가열하여 연마할때 표면에서 일어나는 공간전하영향과 스트레스(stress)를 줄였다. 이와같은 과정을 거친후 상온에서 Silver 전극을 부착해서 Yokokawa제 Wheaston Bridge를 사용하여 전기저항을 측정하였다.

또한 성형된 시편을 소성시키는 도중의 결정격자의 변화와 전기전도도와의 관계를 살피고져 20°C 간격으로 Yokokawa제 107°C VT-VM ((0.01Ω까지 측정)으로 전기저항을 측정하였으며, 100°C 간격으로 X-ray 회절분석을 시행하였다. 그리고 CuO의 전기전도도가



The measurement apparatus for the determination of the relation between temperature and electrical conductivity

온도변화에 따라 intrinsic한가, extrinsic한가를 살펴보기 위해 다음과 같은 장치로 전기전도도와 온도와의 상관관계를 고찰 하였다.

3. 결과 및 고찰

각 온도에서 소성된 CuO 시편의 상온 비저항값이 Fig. 1에 나타나고 있다. CuO로 표시된 값은 출발물질을 Cu_2O하여 $Cu_2O \rightarrow CuO$의 상전이를 거친후의 비저항값을 말한다. X-ray 회절분석을 한 결과 Cu_2O는 200°C에서 CuO로 전이함이 밝혀졌다. Fig. 1에서 보여주듯이 온도가 낮을수록 CuO의 비저항값이 감소되고 있으며, 이와같은 현상은 CuO의 비저항이 온도와 상관관계가 있음을 알려준다. 또한 편광현미경으로 시료의 표면을 관찰하면 소결온도가 낮을수록 기공이 급증하는 것이 나타나는데도 전기전도도가 증가하는 현상은 고온에서 일어나는 전기전도도와 저온에서 일어나는 전기전도도가 복잡한 경로로 일어남을 암시해 주고 있으며 결함의 농도가 온도가 낮아짐에 따라 증가하고 있다는 모순을 보여준다. 왜냐하면 고온으로 갈수록 CuO에 더 많은 결함이 일어나게 되는데, 실제 급냉시켜보면 화학양론적 CuO의 비저항과 거의 같은 값을 보인다. 이와같은 모순은 냉각이 미치는 영향을 고려해 볼때, 냉각도중 상당량의 결함(defect)이 하나의 결함으로 되면서, 다시말하면 defect reaction이 일어나면서 감소되기 때문이라 생각된다.

실제 P형반도체인 Cu_2O의 경우도 화학양론적 Cu_2O

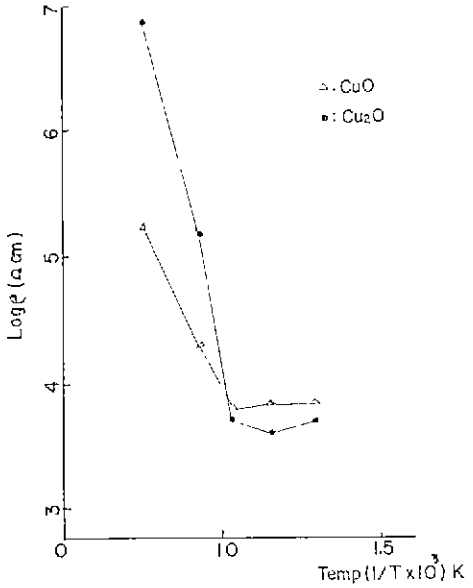


Fig. 1. Room temperature resistivicy of Cu_2O and CuO with various sintering temperatures.

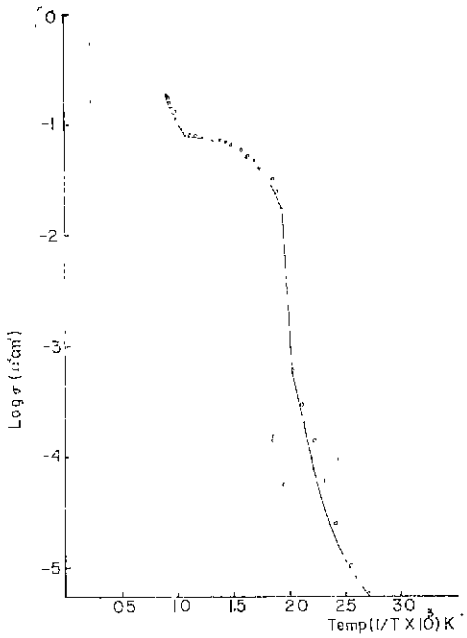


Fig. 2. Variation of the electrical conductivity of CuO during sintering in the stable region

의 전기전도도와 고온에서 일어나는 비화학양론적 Cu_2O_{1+x}를 급냉시킨후의 전기전도도가 거의 같다는 모순을 보여 주고 있다[3]. 또한 CuO를 급냉한 것이 서냉한후 전기전도도에 비해 낮다는 것이 밝혀졌다. Michale O'keeffe 에 의하면 CuO 단결정이 고온으로 갈수록 결함에 의한 positive hole pair 가 소멸되고 냉각도중 전자결함(electronic defect)이 복잡한 경로를 거친다고 보고 하였다. 이러한 현상을 간접적으로 조사하기 위해 CuO를 성형한후 소성시키는 도중의 전기전도도 변화를 20°C 간격으로 5 분간 유지한후 측정한 값을 Fig. 2 에 도시하였다. 이때 전기전도도가 200°C±10°C 에서 급격하게 변화하는 현상을 볼수가 있는데 이는 대단히 중요한 의미를 갖는다. 온도가 증가 할수록 곡선의 기울기가 완만한 후, 650°C±10°C 에서 다시 새로운 형태의 기울기를 보이고 있다. 이와같은 현상은 소성도중 200°C±10°C 에서 CuO의 전기전도도에 상당한 영향을 주는 요인이 있으며 650C°±10°C 이상에서는 또다른 요인이 존재함을 암시해 준다.

K. stecker[6]에 의하면 700°C~900°C 에서 CuO의 전기전도도가 산소분압에 무관함을 제안하였고 이때 활성화에너지는, 25 kcal/mole 임을 밝혔다. 이와같은 제안을 달리표현하면 CuO 는 700°C~900°C 에서 전기전도도가 점결함(point defect)에 의해 intrinsic ionization 이 일어남으로써 electron hole 에 의한 전기전도도라 할 수 있다. 이러한 제안은 본 실험에 있어 650°C±10°C 이상에서 일어나는 곡선의 기울기의 의미를 설명하여 준다. Fig. 3 는 각각의 온도별로 X-ray 회절분석한 결과이다. 200°C 에서 CuO의 결정격자가 변화하고 있고 즉, 결정격자의 d 값이 커지고 있다. 이와같은 사실을 Fig. 2 에서 보여주는 전기전도도와 관련시켜보면 새로운 사실이 얻어진다. 650°C±10°C 이하에서 일어나는 CuO의 전기전도도는 비화학양론적 조성에 의한 것임을 알 수있고, 이때 일어나는 결함이 산소가 interstial로 존재하는 결함이 됨을 알 수있다. 이러한 현상이 CuO 결정구조에서 일어날 수 있는가를 살펴보기 위해 결정구조를 Fig. 4 에 도시 하였다. CuO의 구조에서 산소가 형성하는 팔면체 위치와 사면체 위치를보면 산소가 intersitial 할 수 있는 경우는 팔면체 공간뿐이다. 또한 Fig. 5 는 Oxygen 1s photoelectron microscopy 인데 이때 531.6 eV의 Oxygen 1s peak 는 강렬하게 흡착된 산소임을 보여주며 529.7 eV 는 CuO의 결정격자에 위치한 산소에 기인된 것을 보여준다[5]. CuO 표면에 과잉의 산소가 존재함은 산소가 CuO의 결정내부로 확산 될 수 있으며 확산경로가 interstial mechanism 으로 진행됨을 가정 할 수 있다. 왜냐하면 X-ray

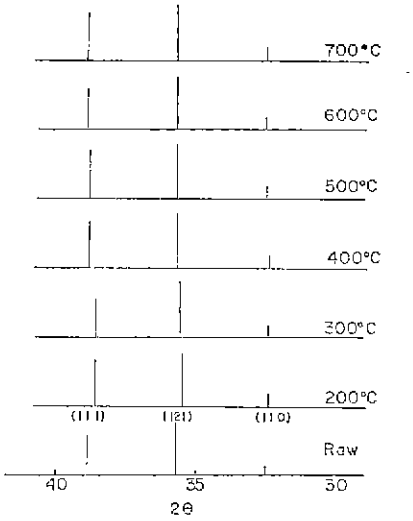


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of CuO at various temperatures.

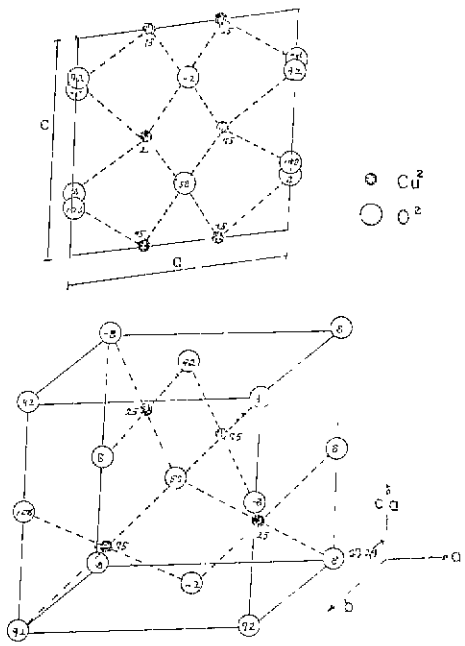


Fig. 4. STRUCTURE OF CuO.

회절분석에서 CuO 의 결정격자가 커지고 있음은 산소원자가 CuO 의 결정내부로 확산 한다고 할 수 있다. M. O'keeffe 등이 확산 측정한 결과 과잉의 산소가 CuO 결정내부에 interstial 로 존재한다고 하였다 . Fig. 2 와 Fig. 3 에서 보여주는 전기전도도와 결정격자

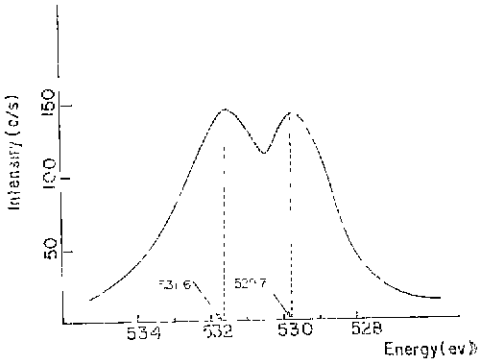


Fig. 5. Oxygen 1s photoelectron of CuO

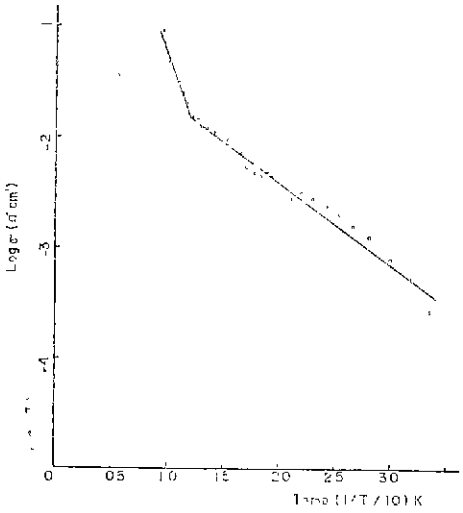


Fig. 6. Variation of the electrical conductiivity of sintered CuO, at 800°C on temperature.

변화를 살펴보면 과잉의 산소가 온도가 올라감에 따라 감소하고 있으며 이때 전기전도도는 intrinsic 한 모습을 보여주고 있다. 이와같은 이유는 아마 고온으로 갈수록 과잉의 산소가 potential barrier 를 넘을수 있는 열에너지를 받아 산소원자의 진동이 심해서 일계로 확산되거나 아니면 표면으로 확산되는 것이 아닌가 한다. 이에대한 정확한 해석은 산소분압을 측정하거나 입계에 존재하는 산소의 량을 측정해야 하는 조사가 더 필요하다. Fig. 6 는 900°C 에서 소성된 CuO 시편을 800°C 까지 계가열시켜 온도변화와 전기전도도의 상관관계를 도시한 것인데 Fig. 2 와 마찬가지로 650°C±10°C 에서 직선의 기울기가 변화하고 있으며 이때 활성화에

너지는 아레부분이 0.15 eV, 650°C±10°C 이상에서는 1.04 eV 이다. 이와같은 값중에서 650°C±10°C 이상의 활성화에너지는 K. Stecker 가 발한 25 kcal/mole 과 거의 일치하고 있다.

4. 결 론

이상과 같이 본 실험에서 얻은 내용을 바탕으로 CuO 의 온도변화에 따른 전기 전도 메카니즘은 다음과 같이 요약 될 수 있다.

1. CuO는 650°C±10°C 이하에서는 CuO에 의한 hole 전도를 보이고 있으며 650°C±10°C 이상에서는 화학양론적 CuO 에 의한 electron-hole 전도를 보이고 있다. 이때 각각의 활성화 에너지는 0.15 eV, 1.04 eV 이다.
2. CuO 결정에서 일어나는 결함은 산소가 CuO 의 결정내부의 팔면체 공간에 interstial 하는 결함이 지배적이다.
3. 650°C±10°C 이상에서는 $O_0 \rightleftarrows e'$ or h° 이며 650°C ±10°C 이하에서는 $CuO+1/2O_2 \rightleftarrows CuO+O_i''+2h$

참 고 문 헌

1. Crystal structure of minerals Conell Univ. Press (1965) page 94–96
2. Magnetic semiconductor. *Contemp. Phys* **11** (5) 445–476 (1970)
3. The magnetochemistry and stoichiometry of the copper-Oxygen System, M. O. 'keeffe, F. S. stone. Dept. of phys and Inorganic chem. Univ. of Bristol.
4. Characterization of oxygen species absorbed on copper and nickel oxide by X-ray photoelectron spectroscopy. T. Robert, M. Bartel G. Offergeld. surface sci 33(1) x23–30 (1972).
5. The defect structure of CuO. M. O'keeffe. Yukiko Ebisuzaki. Walter J. Moore, *J. Phys. Soc. Japan* **18** Supply 2 13x–6 (1963).
6. The semiconducting, Property of cuprous oxide K. Stecker, *Ann Physik* **7** 55, (1959) **7** 70, (1959)
7. Nonstoichiometry diffusion and electrical conductivity in binary metal oxide. Per Kofstad. General Institute for Industrial Research Blindem Oslo. Norway (1972)
8. Band structure and the sakeup photoelectron spectra of copper and nickel hallide and oxide. T. Novakov, R. Prins, *Solid state comn*, Vol. **9**, page 1975–1979 (1971)