

산화이트륨의 결합구조 및 전기전도 메카니즘

金奎弘 · 朴聖鎬 · 崔在時[†]

연세대학교 이과대학 화학과

(1984. 1. 18 접수)

Defect Structure and Electrical Conduction Mechanism of Yttrium Sesquioxide

Keu Hong Kim, Sung Ho Park and Jae Shi Choi[†]

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120, Korea

(Received January 18, 1984)

요약. 산화이트륨의 전기전도도를 $1 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-1}$ atm의 산소분압과 650~1050°C의 온도에서 산소분압 및 온도의 함수로 측정하였다. 일정한 산소분압에서 측정된 전기전도도 값을 온도의 역수에 대하여 도시한 결과, 온도의 존성이 적은 영역과 큰 영역이 나타났으며, 온도의 존성이 큰 영역은 두 개의 각기 다른 결합구조를 보여주었다. 전기전도도의 산소분압의 존성은 850~950°C에서 $\sigma \propto P_{O_2}^{1/6}$, 950~1050°C에서 $\sigma \propto P_{O_2}^{3/16}$ 이며 650~800°C에서 $\sigma \propto P_{O_2}^{1/7.5} \sim \sigma \propto P_{O_2}^{1/8.3}$ 이다. $\sigma \propto P_{O_2}^{1/6}$ 인 영역에서의 defect는 O_i'' 이며 $\sigma \propto P_{O_2}^{3/16}$ 인 영역에서의 defect는 V_M''' 이다. 고온영역에서의 carrier type은 electron hole이며 저온영역에서는 이온성의 기여도가 있다.

ABSTRACT. The electrical conductivity of p-type yttrium sesquioxide has been measured as a function of temperature and of oxygen partial pressure at temperatures from 650 to 1050°C and oxygen partial pressures from 1×10^{-5} to 2×10^{-1} atm. Plots of log conductivity vs. $1/T$ at constant oxygen partial pressures are found to be linear with low-and high-temperature dependences of conductivity. The high-temperature dependence of conductivity shows two different defect structures. The plots of log conductivity vs. $\log P_{O_2}$ are found to be linear at P_{O_2} 's of 10^{-5} to 10^{-1} atm. The electrical conductivity dependences on P_{O_2} are found to be $\sigma \propto P_{O_2}^{1/6}$ at 850~950°C, $\sigma \propto P_{O_2}^{3/16}$ at 950~1050°C and $\sigma \propto P_{O_2}^{1/7.5} \sim \sigma \propto P_{O_2}^{1/8.3}$ at 650~800°C, respectively. The defect structures are O_i'' at 850~950°C and V_M''' at 950~1050°C. The electron hole is main carrier type, however, ionic contribution is found at lower temperature portion.

1. 서 론

Y_2O_3 는 C-type 구조를 가지는 유일한 이트륨의 산화물이다. Eyring¹의 연구보고에 의하면 Y_2O_3 는 C-type 입방구조의 음이온 자리에 vacancy가 형성되어 modified fluorite structure가 될 수 있다. Y_2O_3 의 산소 확산 계수^{2,3}는 1.6×10^{-6} 이며 활성화에너지⁴는 33.3 kcal/mol임이 밝혀진 바 있다.

Tallan⁵ 등은 Y_2O_3 가 amphoteric semiconductor로서 고온, 고압에서는 완전히 이온화된 금속공위에 의한 p-type 반도체의 성질을 가지고 900°C 이하에서는 혼합반도체(mixed carrier semiconductor)의 성질을 가지고 있음을 관찰한 바 있다. 그러나 Tare⁶ 등의 연구에 따르면 825°C 이하에서 Y_2O_3 의 전기전도도는 이온성이며, 전자성을 배제하였다. AC 전도도와 DC 전도도가 서로 다른 값을 나타내는 것으로부터 Rao⁷

등은 Y_2O_3 의 혼합반도체의 성질을 관찰하였으며 Tare⁶의 연구 결과와 다르다.

Y_2O_3 는 열적으로 대단히 안정하고 neutron absorption이 상당히 큰 특성을 지니고 있어서 핵융합에 쓰이고 있다. 이와같은 Y_2O_3 의 중요성에 비하여 이 물질의 결함구조와 전기전도 메카니즘에 관하여 많은 논란이 있다.

본 연구에서는 고순도의 Y_2O_3 의 전기전도도를 산소분압 및 온도의 함수로 측정하여 결함구조를 밝히고 전기전도메카니즘을 규명하고자 한다.

2. 실험

시료제조 및 분석. Johnson-Mathey Co. 의 순도 99.99% Y_2O_3 powder를 800°C에서 6시간 sintering하였다. 소결된 시료 일정량을 취하여 ir 펠렛으로 진공 중에서 약 2 tons/cm²의 압력으로 펠렛으로 만들었다. Y_2O_3 펠렛을 공기 중에서 1200°C의 일정한 온도를 유지하면서 24시간 annealing한 후 굽냉하였다. 상기조건으로 처리된 시료를 연마지로 양면을 다듬질하여 표면의 틈(void)을 제거한 다음 다이아몬드 톱으로 잘라서 1.2×0.8×0.5 cm³의 직육면체 모양으로 만들었다. 직육면체형의 펠렛을 공기중에서 72시간 동안 1200°C의 온도를 유지하면서 annealing하여 상온으로 굽냉하였다.

시료의 표면에 probe를 설치하기 위하여 drill과 calipus를 사용하여 0.2cm의 일정한 간격으로 4개의 구멍을 뚫었다. Pycnometric 법으로 측정한 밀도는 4~6%의 동공(pore)부피를 나타내었다. Y_2O_3 의 phase를 확인하기 위하여 X-선 초미세 구조선을 얻은 바 균일한 고체상을 나타내었으며, 방출분광법으로 얻은 분석결과는 Cu, Co, Ni, Fe 등이 약 13 ppm이었으며 열처리 과정에서 오염되지 않은 시료를 얻을 수 있었다. 시료의 표면 처리는 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 및 끓은 질산을 사용하여 etching하였으며 종류수로 씻은 다음 오븐에서 건조하였다.

전도도 측정. 전기전도도의 측정은 Valdes⁸법을 사용하였으며 측정 방법 및 측정 기기들은 이미 보고된 연구논문^{9~12}에 기술된 바와 같다. 본 연구에서 시료의 probe 간의 전위차는 0.5~2.6

V이며 전류는 $10^{-7} \sim 10^{-2}$ A로 유지되었다. 산소분압은 0.001% 산소-질소 혼합기체와 순수한 산소를 사용하여 고정하였으며, 산소분압은 열전기쌍계기, 피라니계기 및 초고진공 이온계기 등으로 측정하였다.

시료들을 4-probe에 접촉하기 전에 끓은 질산 등으로 etching하고 종류수로 세척한 다음 백금 선의 끝을 뾰족하게 갈아서 시료표면의 4개의 구멍에 접촉시키고 접촉 저항을 일괄하여 calibration하였다. 전기전도도 측정은 30~40°C 간격으로 반복 측정하였으며, 측정된 온도 및 산소분압 영역에서 knudsen 효과는 고려하지 않았다.

3. 실험 결과

전기전도도의 온도의존성. 전기전도도의 온도의존성에 관한 식은 다음과 같다.

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/RT} \quad (3-1)$$

식 (3-1)의 양변에 대수를 취하여 정리하면 다음과 같다.

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - E_a/2303R \times \frac{10^3}{T} \quad (3-2)$$

식 (3-2)에서 $\log \sigma$ vs. $\frac{10^3}{T}$ 의 기울기로부터 활성화에너지를 계산할 수 있다.

Fig. 1은 $P_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-5} \sim P_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-1}$ atm 범위에서 측정한 전기 전도도 값을 $\log \sigma$ vs. $\frac{10^3}{T}$ plot이다. $P_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-5} \sim P_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-1}$ atm 범위에서 각각 구한 활성화에너지의 평균값은 850~950°C에서 24.70 kcal/mol이며 950~1050°C에서 34.4 kcal/mol로서 Noddack⁴의 값, 33.3 kcal/mol과 비슷하다. 850°C 이하에서 활성화에너지는 10.20 kcal/mol로서 매우 적은 값을 나타낸다. 즉 전기전도도의 온도의존성은 세온도 구간에서 각각 다르므로 전기전도도 메카니즘이 다를 것으로 예상되며 850°C 이하의 온도에서의 전기 전도도는 외성영역으로 사료된다.

전기전도도의 산소분압 의존성. 전기전도도의 산소분압의존성에 관한 식은 다음과 같다.

$$\sigma = K P_{\text{O}_2}^{1/n} \quad (3-3)$$

식 (3-3)은 Y_2O_3 가 근본적으로 p형 반도체이므

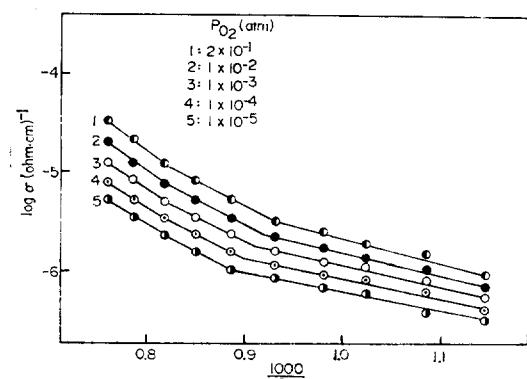


Fig. 1. Log conductivity vs. $1000/T$ for Y_2O_3 under various oxygen pressures.

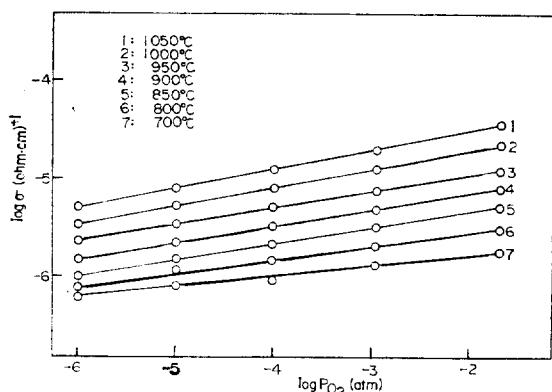


Fig. 2. Log conductivity vs. $\log P_{\text{O}_2}$ for Y_2O_3 at various temperatures.

Table 1. Activation Energies(kcal/mol) for the Conductivity of Y_2O_3 at Various Oxygen Partial Pressures

P_{O_2} (atm)	650~800°C	850~950°C	950~1050°C
2×10^{-1}	10.4	24.4	34.7
1×10^{-2}	10.6	25.2	34.2
1×10^{-3}	10.2	24.6	34.6
1×10^{-4}	9.8	24.8	34.3
1×10^{-5}	10.1	24.3	34.4

로 $1/n$ 값이 양의 값으로 나타나 있으며 n 형 반도체일 경우는 $1/n$ 값이 음의 값을 가지게 된다. 식 (3-3)의 양변에 대수를 취하여 정리하면 다음과 같다.

$$\log \sigma = \log K + \frac{1}{n} \log P_{\text{O}_2} \quad (3-4)$$

식. (3-4)에서 $\log \sigma$ vs. $\log P_{\text{O}_2}$ 로 부터 $1/n$ 값을

Table 2. Oxygen Pressure Dependences for the Conductivities of Y_2O_3 at Various Temperatures

Temperature	$\frac{1}{n}$
1050°C	$\frac{1}{5.3}$
1000°C	$\frac{1}{5.3}$
950°C	$\frac{1}{6.0}$
900°C	$\frac{1}{6.0}$
850°C	$\frac{1}{6.0}$
800°C	$\frac{1}{7.5}$
700°C	$\frac{1}{8.3}$

얻을 수 있다. Fig. 2 는 700~1050°C 영역에서 $\log \sigma$ vs. $\log P_{\text{O}_2}$ 이며 이 plot 의 기울기로부터 각 온도에서 구한 $1/n$ 값은 Table 2 와 같다. 활성화에너지 값으로 예상된 바와 같이 850 °C 이하의 온도구간과 850~950 °C 및 950~1050 °C 에서의 $1/n$ 값이 각각 다르므로 결합 생성의 평형식이 각각 다를 것으로 예상된다.

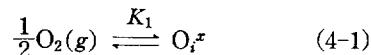
4. 논 의

Y_2O_3 의 전기전도도의 온도의 존성으로부터 구한 활성화에너지 값들은 850~950 °C 영역에서 24.70 kcal/mol이며 950~1050 °C 영역에서 34.4 kcal/mol이다. 600~850 °C 영역에서의 활성화에너지는 10.20 kcal/mol로서 매우 적다. 34.4 kcal/mol은 Noddack⁴ 등이 보고한 33.3 kcal/mol 과 일치하나 Tallan⁵ 등이 보고한 43 kcal/mol 보다 적다. 그러나 Tallan⁵ 등의 실현온도는 1300 °C 이상으로서 본 실현온도 구간인 950~1050 °C 보다 높다. 850~950 °C 영역에서의 24.70 kcal/mol은 Noddack⁴이나 Rao⁷ 등이 보고한 값보다 적은데 이와같은 활성화에너지의 차이는 고온영역에서 defect formation에 기여하는 impurity effect 가 상당히 크기 때문인 것으로 사료된다. 즉 Noddack⁴ 및 Rao⁷의 시료는 99~99.9% 순도의 Y_2O_3 이며 본 연구에서 사용한 Y_2O_3 는 99.99%로서 순도가 매우 높다. 특이한 결과로서 Noddack⁴ 및 Rao⁷ 등은 850~1050 °C 영역에서

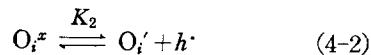
mechanism이 다를 것으로 예상되는 inflection point, 즉 전기전도도의 온도의존성이 다른 온도 구간을 발견할 수 없었으나, 본 연구에서는 950 °C를 전후하여 disorder reaction이 각각 다른 inflection point를 얻었다. 또한 저온영역(850 °C 이하)과 고온영역(850 °C 이상)이 Y_2O_3 에서 나타나는데 이것은 850 °C 이하에서의 외성영역과 850 °C 이상의 본성영역으로 간주된다. Noddack⁴ 및 Rao⁷ 등은 외성영역과 본성영역이 나타나는 온도가 대략 600 °C라고 보고한 바 있다. 이와 같이 두 영역이 나타나는 온도가 크게 다른 것은 Y_2O_3 의 impurity에 기인되는 것으로 사료된다. 즉 Noddack⁴ 및 Rao⁷ 등의 시료는 본 연구에서 사용한 시료에 비하여 impurity 효과가 크므로 비교적 저온에서 본성영역이 나타나게 된다. Y_2O_3 의 전기전도도의 산소분압 의존성은 850~950 °C, 950~1050 °C 및 850 °C 이하에서 각각 다르다. Noddack³, Rao⁷ 및 Tallan⁵ 등은 Y_2O_3 의 전기전도도의 산소분압 의존성으로부터 Y_2O_3 의 결합구조를 정확히 분석할 수 없었으며 disorder reaction을 제시할 수 없었다. 본 연구에서 $\log \sigma$ vs. $\log P_{\text{O}_2}$ 로 부터 얻은 $1/n$ 값은 850~950 °C 영역에서 $n=6$, 950~1050 °C 영역에서 $n=5.3$ 이며 850 °C 이하에서 $n=7.5 \sim n=8.3$ 이다. 850 °C 이하의 온도 구간에서 n 값이 일정치 않으면 활성화에너지가 대단히 적은 것은 Y_2O_3 의 전기전도도가 850 °C 이하에서 이온성을 가지고 있음을 예측할 수 있다.

결합구조(Defect Structure)의 해석. 850~950 °C 영역에서 $n=6$ 이다. 850 °C 이하의 온도에서 $n=7.5 \sim n=8.3$ 이므로 850 °C 이하의 온도에서 이온성 전도도의 기여도가 큰 것으로 사료된다. 즉 $n=6$ 인 영역에서의 결합구조는 이온성 전도도 범위를 벗어나므로 전자성전도도(electronic conduction)가 나타나는 영역으로 판단하고 다음과 같은 결함을 예측할 수 있다. 근본적으로 850 °C 이상에서는 본성이므로 금속공위(metal vacancy)나 틈새이온(interstitial ion)의 확산 등을 생각할 수 있다. $n=6$ 인 영역에서 틈새형 산소(oxygen interstitial)가 결함을 형성한다고 가정할 경우 다음과 같은 평형식을 쓸

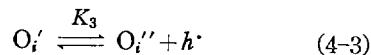
수 있다.



식 (4-1)에서 O_i^x 는 neutral oxygen interstitial이고 O_i^x 가 이온화하는 경우 이온화 과정에서 전자 구멍(electron hole)을 생성한다.



식 (4-2)에서 h^\cdot 은 전자 구멍이며, 2차이온화에 관한 평형식은 다음과 같다.



식 (4-1), (4-2) 및 (4-3)에서 평형상수 K_1 , K_2 및 K_3 는 다음과 같다.

$$K_1 = \frac{(\text{O}_i^x)}{P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (4-4)$$

$$K_2 = \frac{(\text{O}_i')P}{(\text{O}_i'')} \quad (4-5)$$

및

$$K_3 = \frac{(\text{O}_i'')P}{(\text{O}_i')} \quad (4-6)$$

식 (4-5)에서 P 는 electron hole의 농도이며 식 (4-4), (4-5) 및 (4-6)에서 $K_1 \times K_2 \times K_3 = K_4$ 라면 K_4 는 다음과 같다.

$$K_4 = \frac{(\text{O}_i'')P^2}{P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (4-7)$$

전기중성화 법칙에 의하면 $2(\text{O}_i'') + (\text{O}_i') = P$ 이며 $(\text{O}_i'') \gg (\text{O}_i')$ 를 가정할 경우 $2(\text{O}_i'') = P$ 이므로 이 관계를 식 (4-7)에 적용하면 평형상수는 다음과 같다.

$$K_4 = \frac{P^3}{2P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (4-8)$$

식 (4-8)에서 electron hole의 농도와 산소분압과의 관계는 다음과 같다.

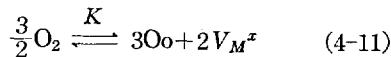
$$P = (2K_4)^{1/3}P_{\text{O}_2}^{1/6} \quad (4-9)$$

전기전도도 $\sigma \propto P$ 이므로 전기전도도와 산소분압과의 관계식은 다음과 같다.

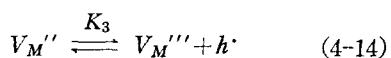
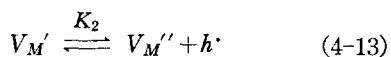
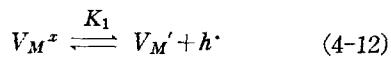
$$\sigma \propto P = (2K_4)^{1/3}P_{\text{O}_2}^{1/6} \quad (4-10)$$

식 (4-10)에서 전기전도도의 산소분압 의존성은 $\sigma \propto P_{O_2}^{1/6}$ 이며 $n=6$ 인 850~950°C에서 실험치와 일치된다. 즉 이온도 구간에서의 carrier는 electron hole이며 결함구조는 negatively doubly ionized oxygen interstitial이다.

950~1050°C 영역에서 $n=5.3$ 이며 이 영역에서 금속공위에 의한 전자구멍의 생성을 가정할 수 있다. 이 금속공위의 생성은 격자점에 있는 yttrium의 확산과 산소의 확산에 의한 두 가지를 생각할 수 있으나, Y_2O_3 가 p형이므로 산소의 확산에 따른 금속공위의 생성을 가정하는 것 이 더 타당할 것이다. 산소의 확산에 따른 금속공위의 생성은 다음과 같은 평형식으로 나타낼 수 있다.



식 (4-11)에서 V_M^x 은 중성의 금속공위이며 다음과 같이 전자구멍을 생성할 수 있다.



식 (4-11)에서 평형상수 K 는 다음과 같다.

$$K = \frac{(V_M^x)^2}{P_{O_2}^{3/2}} \quad (4-15)$$

식 (4-12), (4-13) 및 (4-14)에서 평형상수 $K_1 \times K_2 \times K_3 = K_4$ 라면 K_4 는 다음과 같다.

$$K_4 = \frac{P^3(V_M''')}{V_M^x} \quad (4-16)$$

식 (4-15)에서 (V_M^x) 를 식 (4-16)에 대입하면

$$K_4 = \frac{P^3(V_M''')}{K^{1/2}P_{O_2}^{3/4}} \quad (4-17)$$

식 (4-12)~(4-14)에 전기중성화 법칙을 적용하면 $3(V_M''') + 2(V_M'') + (V_M') = P$ 이며 $(V_M''') > (V_M'') > (V_M')$ 일 경우 $3(V_M''') = P$ 와 같다. 이 관계를 식 (4-17)에 대입하여 정리하면 electron hole의 농도는 다음과 같다.

$$P = (3)^{\frac{1}{4}}(K)^{\frac{1}{8}}(K_4)^{\frac{1}{4}}P_{O_2}^{\frac{3}{16}} \quad (4-18)$$

식 (4-18)에서 electron hole은 산소분압에 $3/16$ 에 비례하며 $\sigma \propto P$ 이므로 전기전도도의 산소분압 의존성은 다음과 같다.

$$\sigma \propto P = (3)^{\frac{1}{4}}(K)^{\frac{1}{8}}(K_4)^{\frac{1}{4}}P_{O_2}^{\frac{3}{16}} \quad (4-19)$$

$\sigma \propto P_{O_2}^{\frac{3}{16}}$ 은 950~1050°C에서 실험치 $\sigma \propto P_{O_2}^{\frac{1}{3}}$ 과 일치하므로 $n=5.3$ 인 영역에서의 carrier는 electron hole이며 결함구조는 triply negatively charged metal vacancy이다.

650~800°C 영역에서의 산소분압 의존성은 $n=7.5 \sim 8.3$ 으로 규칙성이 전연 없으므로 이 온도 구간에서의 결함구조는 해석 불가능하다. 즉 이 구간에서의 전기전도도는 산소분압 의존성이 매우 적으며, 활성화에너지 역시 10.20 kcal/mol로서 대단히 적다. 산소분압 의존성이 적은 것은 근본적으로 이온성 전도도의 성질을 가지고 있기 때문이며 10.20 kcal/mol의 활성화에너지는 이 영역이 extrinsic conductivity를 가지고 있음을 보여준다.

전기전도 메카니즘. Y_2O_3 의 전기전도도는 850~1050°C에서 electronic conduction이며 650~800°C의 구간에서는 ionic conduction의 성질을 포함하고 있는 것으로 사료된다. 즉 850~1050°C 영역에서 conduction carrier는 electron hole이며 650~800°C 영역에서는 carrier type이 확실치 않다. 특이한 것은 850~1050°C 영역에서 동일한 carrier type, 즉 electron hole conduction임에도 불구하고 defect model은 근본적으로 다르다. 즉 이온도 구간의 저온 영역에서의 defect structure는 negatively charged oxygen ion이며 고온 영역에서의 defect structure는 triply negatively charged yttrium vacancy이다. 즉 저온 영역에서의 전기전도도는 $O_i^x \rightleftharpoons O_i'' + 2h^\cdot$ 과 같은 disorder에 따라 생성된 electron hole의 migration이며 neutral oxygen interstitial의 defect formation energy와 hole migration에 필요한 energy는 24.70 kcal/mol에 해당된다.

고온 영역에서의 전기전도도는 $V_M^x \rightleftharpoons V_M''' + 3h^\cdot$ 과 같은 disorder에 따라 생성된 electron

hole 의 migration 이며 yttrium vacancy 의 defect formation 과 hole migration 에 필요한 energy 는 34.40 kcal/mol 로서 저온 영역의 값보다 크다. 즉 yttrium vacancy 에 의한 defect formation energy 는 oxygen interstitial 에 의한 defect formation energy 보다 크며 매우 타당하다.

본 연구는 1983년도 대학 연구소 특성화 계획에 따른 문교부 연구비의 지원에 의하여 이루어졌으며 문교부에 감사드립니다. 또한 본 연구의 수행에 적극 협력하여 주신 최찬우 교수와 김용배 박사께 심심한 사의를 드리는 바입니다.

인 용 문 헌

1. L. Eyring and B. Holmberg, *Adv. Chem. Ser.*, **39**, 46 (1963).
2. C. C. Wirkus, M. F. Berard, and D. R. Wilder, *J. Amer. Cer. Soc.*, **50**, 113 (1967).
3. G. V. Antoshin and Kh. M. Minachev (Inst.

- Org. Khim. im. Zelinskogo), *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **8**, 1864 (1967).
4. W. Noddack and H. Walch, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, **211**, 180 (1959).
 5. N. M. Tallan and R. W. Vest, *J. Amer. Cer. Soc.*, **49**, 401 (1966).
 6. V. B. Tare and H. Schmalzried, *Z. Physik. Chem. N. F.*, **43**, 30 (1964).
 7. G. V. Subba Rao, S. Ramdas, P. N. Mehrotra and C. N. R. Rao, *J. Sol. State Chem.*, **2**, 371 (1970).
 8. L. B. Valdes, *Proc., IRE*, **42**, 420 (1954).
 9. J. S. Choi and K. H. Yoon, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1095 (1970).
 10. J. S. Choi, H. Y. Lee, and K. H. Kim, *J. Phys. Chem.*, **77**, 2430 (1973).
 11. J. S. Choi, Y. H. Kang and K. H. Kim, *J. Phys. Chem.*, **81**, 2208 (1977).
 12. K. H. Kim, H. S. Hahn and J. S. Choi, *J. Phys. Chem.*, **83**, 1286 (1979).