

(α -Nb₂O₅)_{1-x}-(PbO)_x 고용체의 전기전도도

盧權善·柳光善·全宗豪*·李成柱·呂鐵鉉†

연세대학교 이과대학 화학과

*건국대학교 이공대학 생화학과

(1991. 6. 3 접수)

Study of the Electrical Conductivity of the (α -Nb₂O₅)_{1-x}-(PbO)_x Solid Solution

Kwon Sun Roh, Kwang Sun Ryu, Jong Ho Jun*, Sung Joo Lee, and Chul Hyun Yo†

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Department of Biochemistry, Konkuk University, Choong Ju 380-150, Korea

(Received June 3, 1991)

요약. Lead Oxide를 2.5, 5.0, 7.5 및 10.0 mol%를 함유하는 Niobium Oxide-Lead Oxide계의 전기전도도를 2.0×10^{-1} ~ 1.0×10^{-5} atm의 산소 부분압력하에서 700~1100°C의 온도에서 측정하였다. 본 계의 전기전도도는 PbO mol%가 증가함에 따라 감소하며 10^{-5} ~ 10^{-1} ohm⁻¹cm⁻¹ 범위에서 변하였다. 전기전도도의 활성화에너지는 약 1.70 eV이다. 전기전도도의 산소 부분압력 의존성은 높은 산소 부분압력에서는 이온 및 전자 전도성을 가진 혼합 전도체이고 낮은 산소 부분압력에서는 산소 부분압력의 $-1/4$ 승에 비례하는 의존성을 가진 n-type 전자 전도성을 나타내고 있다. 그 계의 결합구조와 전기전도 메카니즘을 얻어진 데이터와 관련시켜 논의하였다.

ABSTRACT. The electrical conductivity of the Niobium Oxide-Lead Oxide systems containing 2.5, 5.0, 7.5, and 10.0 mol% of Lead Oxide has been measured in a temperature range 700~1100°C under oxygen partial pressure of 2.0×10^{-1} ~ 1.0×10^{-5} atm. The electrical conductivities of the system decreased with increasing PbO mol% and varied from 10^{-5} to 10^{-1} ohm⁻¹cm⁻¹. The activation energy for conductivity was about 1.70 eV. The oxygen pressure dependence of electrical conductivity revealed that the system was a mixed conductor between ionic and electronic conductivities at high oxygen pressures and a n-type electronic conductivity with oxygen pressure dependence of $-1/4$ order at low oxygen pressures. The defect structure and electrical conduction mechanism of the system have been discussed with the data obtained.

서 론

Nb는 산화반응에서 조건에 따라 많은 생성물을 생성하지만 500°C 이상에서 주요 산화물은 Nb₂O₅이다^{1~4}. Nb₂O₅는 여러 가지 고온 변형체(hight temperature modification)로 존재하는데, 830°C~1492°C의 온도 범위에서 주요 변형체는 α -Nb₂O₅이다^{5,6}. Brauer⁷에 의해 α -Nb₂O₅ 단결정이 발견된 이후에 비화학양론(nonstoichiometry), 전기전도도(electrical conductivity) 및 산화 메카니즘(oxidation me-

chanism)에 대한 연구가 진행되어 왔다. Hoitzberg⁸는 X-선 회절분석을 통하여 결정계가 단사정계(monoclinic)임을 보고하였고, Gatehouse⁹ 등의 연구에 따르면 단위격자(unit cell)는 각 꼭지점에 사면체 Nb자리, 3×5의 팔면체 구역 및 고립된 3×4의 팔면체 구역으로 구성되는 단사정계라고 보고하였다. Kofstad^{10,11} 등은 α -Nb₂O₅에 대하여 1×10^{-7} ~ 1×10^{-18} atm의 산소압력 범위와, 900~1100°C 온도범위에서 시료의 무게 변화를 측정한 결과 비화학

량의 산소압력 의존성은 $-1/60$ 이고, $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 는 n -형 반도체이며 주요 결합구조는 2가로 하전된 산소공위라 보고하였다. Balanchandran¹² 등은 $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 에 대하여 $1 \sim 1 \times 10^{-20}$ atm의 넓은 산소압력하에서 전기전도도와 비화학량을 측정한 결과 1×10^{-9} atm 이하에서 비화학량 및 전기전도도의 산소압력 의존성($1/n$ 값)은 $-1/6$ 으로 주요 결합구조는 2가로 하전된 산소공위이며, 1×10^{-9} atm 이상의 산소압력 범위에서 비화학량은 산소압력에 무관하며 전기전도도의 산소압력존성은 $-1/4$ 으로 주요 결합구조는 1가로 하전된 산소공위라 보고하였다. 그리고 1×10^{-2} atm의 산소압력과 900°C 의 온도에서 $p\text{-}n$ 전이를 관찰하였다고 보고하였다. Greener^{13,14} 등은 $300 \sim 900^\circ\text{C}$ 의 온도범위와 $1 \sim 1 \times 10^{-5}$ atm의 산소압력의 범위에서 $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 계에 대한 전기전도도를 측정하여 전기전도도의 산소압력 의존성은 $-1/4$ 이며 전기전도도의 활성화에너지인 1.65 eV 이고 주요 결합구조는 1가로 하전된 산소공위라 보고하였다. 또한 Kofstad^{15,16} 등도 $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 에 대한 전기전도도의 연구로부터 Greener와 비슷한 결론을 얻었다고 보고하였다.

Balanchandran^{17,18}은 $\text{Al}_x\text{Nb}_{2-x}\text{O}_5$ 와 $\text{Cr}_x\text{Nb}_{2-x}\text{O}_5$ ($x = 0.003, 0.0055$ 및 0.008 ($\text{Cr}_x\text{Nb}_{2-x}\text{O}_5$ 계의 경우 $x = 0.0083$))의 계에 대한 연구에서 $1000 \sim 1050^\circ\text{C}$ 의 온도범위와 $1 \sim 1 \times 10^{-7}$ atm의 산소압력 범위에서 전기전도도는 $P_{\text{O}_2}^{+1/4}$ 에 비례하고, 1×10^{-7} atm 이하에서는 $P_{\text{O}_2}^{-1/4}$ 에 비례한다고 보고하였으며, x 값이 증가함에 따라 전기전도도의 $p\text{-}n$ 전이점은 낮은 산소압력으로 이동한다고 보고하였다. Chen¹⁹ 등은 산소압력이 $1 \sim 1 \times 10^{-2}$ atm의 산소압력 범위와, $850 \sim 1200^\circ\text{C}$ 인 온도범위에서 산소확산계수(oxygen diffusion coefficient)는 $P_{\text{O}_2}^{-1/4}$ 에 비례하여 온도에 대한 비례상수, $D(\text{cm}^2/\text{sec}) = 1.72 \times 10^{-2} \times \exp[-49.4 \pm 3 \text{ Kcal}/\text{RT}]$ 라고 보고하였다. Yahia²⁰는 900°C 에서 TGA data와 전기전도도로부터 전자이동도는 $7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{v sec}$ 라고 보고하였으며 Elo²¹ 등은 $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 의 이온 transport number가 0.05 이하라고 보고하였다.

이상에서 논한 바와 같이 $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 와 $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ -첨가물계에 대한 연구들이 수행되었지만 전도성 메카니즘과 주요 결합구조에 대한 정확한 이론이 정립

되지 않았고 $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-PbO}$ 계에 관한 연구는 이제까지 수행된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 에 PbO를 첨가한 계에 대한 체계적인 연구를 통하여 전기전도도 메카니즘과 주요 결합구조를 결정하는데 그 목적과 중요성이 있다고 하겠다.

실험

본 연구에서 출발물질로 $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (Aldrich Chemical Company, 99.999%) 분말과 PbO(Aldrich Chemical Company, 99.999%) 분말을 사용하였다. 순수한 $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 와 PbO의 분말을 PbO의 mol%가 2.5, 5.0, 7.5, 10.0이 되도록 정확히 평량하여 마노막자에서 메탄올을 사용하여 잘 혼합한 다음 200°C 에서 완전히 건조하였다. 각각의 분말 혼합물을 2.5 ton/cm²의 압력으로 3분간 진공 압축하여 펠렛을 만들고, 1200°C , 대기압하에서 48시간 동안 소결시킨 후 상온으로 냉각시켰다. 고용체 형성을 확인하기 위해 시료의 X-선 회절분석을 하였으며, 이때 사용된 기기는 PHILIPS PW 1710 X-ray diffractometer이었으며, 그 광원은 CuK α 선이었다. X-선 회절분석 결과 순수한 $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 의 X-선 회절 spectra와 같은 형태를 갖는 단사정계였고 $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-PbO}$ 계들의 시료는 $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 와 같은 단사정계의 고용체가 형성된 것을 확인할 수 있었다. 전기전도도 측정장치는 온도조절을 위한 전기로장치, 산소 압력조절을 위한 진공장치 및 전기전도도 측정장치로 구성된다. 전기로 장치는 가열하는 부분과 이를 조절하는 장치로 되어 있다. 산소압력 조절장치는 원하는 산소압력을 얻기 위하여 진공장치, 유학산펌프 및 액체질소 트랩으로 구성되어 있고, 산소압력은 피라니(pirani) 게이지를 사용하여 계측하였다. 본 실험에 사용한 전극은 Pt probe이며 원형시편에 균일한 간격으로 4개의 구멍을 만든 다음 Pt probe를 시료의 각 구멍에 접촉시켰고, 고온에서 접촉이 떨어지는 것을 방지하기 위하여 특수하게 고안²²된 백금스프링으로 가압 접촉시켰다. 전기전도도의 측정방식은 표준 사단자 직류법(standard four probe d.c. technique)을 사용하였고, 4개의 전극 중 내부 2개의 전극은 전위계(potentiometer), 외부 2개의 전극은 전류계(electrometer)에 연결하여 전압과 전류를 각각 독

립적으로 측정하였고 Laplume²³식을 사용하여 전기전도도를 계산하였다. 측정에 사용된 기기는 Leed & Northrup Co. 7555 K-5 potentiometer, 9828 D.C. Null detector 및 Keithley 610C electrometer이었다. 전체회로는 teflon-insulated coaxial cable을 사용하여 차폐하였으며 시료주변의 전기로에서부터 오는 전장 및 자장의 변화에 기인한 noise를 방지하기 위하여 측정시 전기로의 전원을 끊고 접지시킨 stainless pipe를 써워주었다. 또한 시료의 capacitor 역할을 방지하기 위하여 전류를 측정시에만 흘려주었다. 측정온도 범위는 700~1100°C이었고, 산소압력이 2×10^{-1} ~ 1.0×10^{-5} atm 사이의 범위하에서 산소압력을 고정시키고, 20~30°C 간격으로 반복측정하였다. 위의 온도와 산소압력 범위에서 Knudsen 효과는 고려하지 않았다.

결과 및 고찰

본 연구의 전기전도도 측정은 700~1100°C의 온도범위와 2×10^{-1} ~ 1.0×10^{-5} atm의 산소 부분압력 범위에서 실시하였다. 산소 부분압력을 고정시킨 후 온도를 변화시키면서 완전한 열평형을 이루었을 때 전류와 전압을 각각 독립적으로 측정하여 Laplume식으로써 전기전도도 값을 환산하였다. Fig. 1은 $P_{\text{O}_2} = 1.0 \times 10^{-3}$ atm에서 PbO를 2.5, 5.0, 7.5 및 10.0 mol% 첨가시킨 계에 대하여 온도변화에 따른 전기전도도의 아레니우스 도시(Arrhenius plots)를 나타낸 것이다. 모든 조성에서 좋은 직선성을 보이고 있으며 PbO의 mol%가 증가함에 따라 전기전도도는

감소함을 나타낸다. 또한 다른 산소 분압에서도 마찬가지임으로 도시한 것을 표시하지 않았다. Fig. 2에서는 PbO의 mol%가 2.5인 계의 온도변화에 따른 전기전도도의 아레니우스 도시의 변화를 여러가지 산소압력하에서 나타내고 있다. 주어진 일정한 산소압력에서 온도가 증가함에 따라 전기전도도는 증가한다. $P_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-2}$ atm인 경우를 제외하고 모두 직선성을 보이고 있다. 따라서 이러한 부분에서 전기전도도는 $\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/RT}$ 로 표현되며, $\log \sigma$ vs. $1000/T$ 를 도시한 직선의 기울기로부터 활성화에너지(E_a)를 구할 수 있다. 본 계의 연구로부터 구한 활성화에너지를 Table 1에 나타내었다.

평균 활성화에너지는 약 1.70 eV로, 이 값은 Balachandran의 1.68 eV와 잘 일치한다. 본 연구에서 수행한 순수한 $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 의 평균 활성화에너지보다 약간 작은 값을 나타내고 있다. Fig. 3은 PbO의 mol%가 10.0인 계에 대하여 주어진 온도에서 산소부분압력의 변화에 따른 전기전도도의 변화를 나타

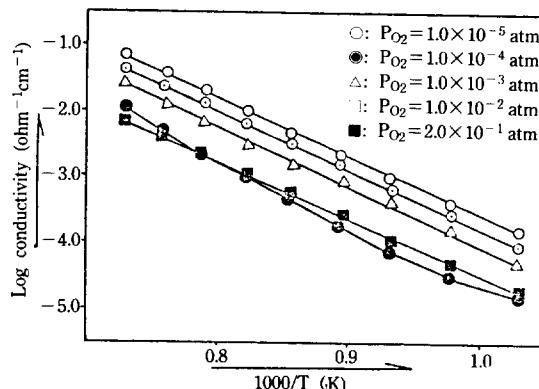


Fig. 2. Plots of Log conductivity vs. $1000/T$ for the $(\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5)_{0.975}\text{-}(\text{PbO})_{0.025}$ system under various oxygen partial pressures.

Table 1. Activation energies (eV) of the $(\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5)_{1-x}\text{-}(\text{PbO})_x$ system under various oxygen partial pressures

x value	Oxygen partial pressure (atm)			
	2×10^{-1}	1×10^{-3}	1×10^{-4}	1×10^{-5}
0.025	1.72	1.67	1.68	1.67
0.050	1.73	1.67	1.71	1.64
0.075	1.71	1.69	1.63	1.67
0.100	1.69	1.71	1.74	1.70

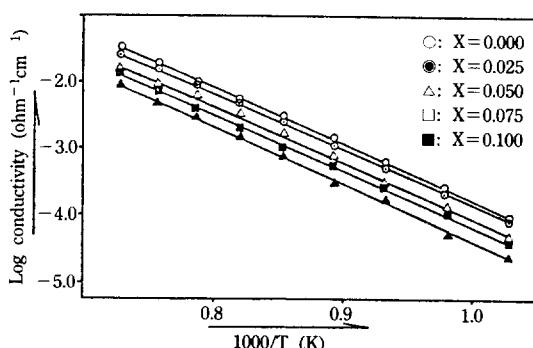


Fig. 1. Plots of Log conductivity vs. $1000/T$ for the $(\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5)_{1-x}\text{-}(\text{PbO})_x$ system under oxygen partial pressure of 1×10^{-3} atm.

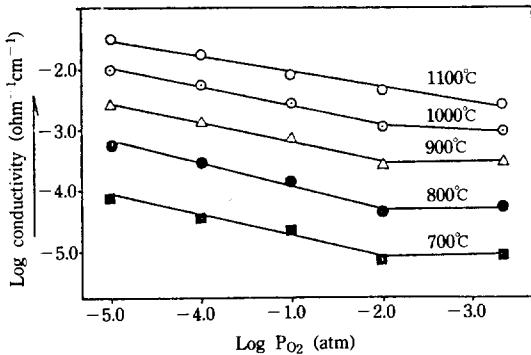


Fig. 3. Plots of Log conductivity vs. Log P_{O_2} for the $(\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5)_{0.900}\text{-(PbO)}_{0.100}$ system under various temperatures.

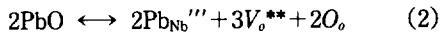
내었다. 주어진 온도가 1000°C 이하일 경우 산소 부분압력 1×10^{-2} 이상에서 전기전도도는 산소압력의 변화에 무관하며 그 외의 모든 영역에서는 산소 부분압력이 감소함에 따라 전기전도도는 증가한다. 산소압력에 무관한 영역에서는 주로 이온성 전기전도성, 그 외의 모든 영역에서는 n -type 반도성 전자 전도성이 기대된다. n -type 반도성 전자 전도성 영역에서 전기전도도는 $\sigma = k(T) P_{O_2}^{1/n}$ 이 가능하며 $\log \sigma$ vs. $\log P_{O_2}$ 로부터 전기전도도의 산소 부분압력 의존성을 구할 수 있다. 본 계의 연구로부터 구한 전기전도도의 산소 부분압력 의존성을 나타내는 $1/n$ 값은 Table 2에 나타내었다. 평균 산소 부분압력 의존성 또는 $1/n$ 값은 $-1/4$ 이며 이것은 많은 연구자들의 연구결과와 잘 일치한다. 또한 본 연구실에서 수행한 $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 의 비화학량에 관한 연구와 비교해 볼 때 주요 결함은 산소 공위임을 예측할 수 있다. 이와 같은 결과들을 종합하여 전도성 메카니즘을 생각하면 먼저 Fig. 3에서 보듯이 본 계에서는 서로 다른 2개의 전도성 메카니즘이 가능하다. 온도가 1000°C 이하인 경우에 산소 부분압력 1×10^{-2} atm 이상에서는 이온성 전기전도도이고 그 외의 구간에서는 n -type 전기전도도가 기대된다. 이때 주요 결함구조는 산소공위임을 알 수 있다. 그래서 $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 에서 산소공위의 생성반응식은 다음과 같다.



본 계에서는 Nb^{5+} 를 Pb^{2+} 가 치환하여 들어간 계이므로

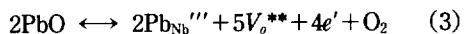
Table 2. $1/n$ values of the $(\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5)_{1-x}\text{-(PbO)}_x$ system at various temperatures

x value	Temperatre (°C)				
	700	800	900	1000	1100
0.025	-0.26	-0.24	-0.23	-0.24	-0.26
0.050	-0.26	-0.25	-0.24	-0.24	-0.25
0.075	-0.27	-0.25	-0.26	-0.24	-0.24
0.100	-0.24	-0.25	-0.26	-0.25	-0.25



(2)식에서 Nb^{5+} 를 Pb^{2+} 가 치환함에 따라 생성된 산소 공위는 (1)식의 생성된 산소공위를 증가시킨다. 이때 르샤틀리에의 원리에 따라 (1)식의 평형은 원쪽으로 이동하고 전도전자(conduction electron)의 농도는 감소한다. 따라서 전기전도도는 불순물의 양이 증가함에 따라 감소한다. 이것은 Fig. 1에서 PbO 의 mole%가 증가할수록 전기전도도는 감소하는 것으로부터 확인할 수 있다.

(1)식과 (2)식을 합하면 다음 식이 가능하다.



(3)식의 평형상수는 다음과 같다.

$$k_3 = P_{O_2} [\text{Pb}_{Nb}^{''''}]^2 [V_o^{**}]^5 [e']^4 \quad (4)$$

(3)식에서 전기중성화조건(electric neutral condition)으로부터 다음 식이 성립한다.

$$2[V_o^{**}] = 3[\text{Pb}_{Nb}^{''''}] + n \quad (5)$$

여기서 $n = [e']$ 이다.

$n \ll 3[\text{Pb}_{Nb}^{''''}]$ 인 경우

$$2[V_o^{**}] = 3[\text{Pb}_{Nb}^{''''}] \quad (6)$$

(6)식을 (4)식에 대입하면

$$k_3 = P_{O_2} [3/2]^5 [\text{Pb}_{Nb}^{''''}]^7 n^4 \quad (7)$$

(7)식을 n 에 대해 정리하면

$$n = k_3^{-1} [2/3]^{5/4} [\text{Pb}_{Nb}^{''''}]^{-7/4} P_{O_2}^{-1/4} \quad (8)$$

$$n = k' P_{O_2}^{-1/4} \quad (9)$$

전기전도도를 전자의 농도로써 표현하면 다음 식이 성립한다.

$$\sigma = ne\mu \quad (10)$$

여기서 e 는 전자의 전하이고 μ 는 전자의 이동도이다.
(9)식을 (10)식을 대입하면

$$\sigma = k'e\mu P_{O_2}^{-1/4}$$

일정한 온도에서는 다음 식이 성립한다.

$$\sigma \propto P_{O_2}^{-1/4}$$

Table 2에서 나타내었듯이 본 연구에서 전기전도도의 산소압력 의존성은 $-1/4$ 으로 위에서 구한 이론치 $-1/4$ 과 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 따라서 α-Nb₂O₅에 PbO를 첨가시킨 계의 주 결합구조는 2가로 하전된 산소공위인 것을 알 수 있다. 본 연구실에서 수행한 순수한 α-Nb₂O₅의 연구와 비교하여 볼 때 dopant로써 PbO의 효과는 PbO의 양이 증가할수록 전기전도도는 감소하였지만 이온성 전기전도와 반도성 전기전도도의 영역에서는 변화를 주지않는 것을 알 수 있었다.

본 연구는 1989년도 문교부 기초과학 특성화연구소 육성 연구비의 지원에 의한 것이므로 문교부 당국에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. H. Schafer, D. Bergner, and R. Gruehn, *Z. anorg. U. allgem. Chem.*, **31**, 361 (1965).
2. R. Gruehn and H. Shafer, *Naturwissenschaften*, **10**, 642 (1963).
3. P. Kofstad and H. Kjollesdal, *Trans. Amer. Inst. Min. Metal. Engrs.*, **21**, 285 (1961).
4. J. L. Waring, R. S. Roth, and H. S. Parker, *J. Res. Nat. Bur. Stand. sec A*, **77A**(6), 705 (1973).
5. M. W. Schafer and R. Roy, *Z. Krist.*, **110**, 241 (1958).
6. R. A. Z. Vinchuk, *J. Cryst. Acad. Sci. USSR*, **3**, 750 (1960).
7. G. Bauer, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **248**, 1 (1941).
8. F. Holtzberg, A. Reisman, M. Berry, and M. Berkenblit, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 2039 (1959).
9. B. M. Gatehouse and A. D. Wadsley, *Acta Cryst.*, **17**, 1545 (1964).
10. P. Kofstad and P. B. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids*, **21**, 280 (1961).
11. H. Schafer, D. Bergner, and R. Gruehn, *Z. Anorg. U. Allgem. Chem.*, **31**, 365 (1969).
12. U. Balachandran and N. G. Eror, *J. Mater. Sci.*, **17**, 1286 (1982).
13. E. H. Greener, D. H. Whitmore, and M. E. Fine, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1017 (1961).
14. E. H. Greener, G. A. Fehr, and W. M. Hirthe, *J. Chem. Phys.*, **38**, 133 (1963).
15. P. Kofstad, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 1571 (1962).
16. H. Kling, "The Technology of Columbium", John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 87 (1958).
17. U. Balachandran, and N. G. Eror, *J. Less-Common Met.*, **84**, 215 (1982).
18. R. F. Jannick and D. H. Whitmore, *J. Chem. Phys.*, **37**(1), 67 (1962).
19. W. K. Chen and R. A. Jackson, *J. Chem. Phys.*, **47**(3), 1144 (1967).
20. J. Yahia, *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, 881 (1964).
21. R. Elo, R. A. Swalin, and W. K. Chen, *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 1625 (1967).
22. Chul Hyun Yo, Sung Ho Park, Jae Shi Choi, and Moo Sil Pyon, *J. Phys. Chem. Solids*, **48**(8), 733 (1987).
23. J. Laplume, *L'onde Electrique*, **35**, 133 (1955).