

산화이트륨의 결함구조 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)

요 약. 산화이트륨의 전기전도도를 $1 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-1}$ atm의 산소분압과 $650 \sim 1050^\circ\text{C}$ 의 온도에서 산소분압 및 온도의 함수로 측정하였다. 일정한 산소분압에서 측정된 전기전도도 값을 온도의 역수에 대하여 도시한 결과, 온도 의존성이 적은 영역과 큰 영역이 나타났으며, 온도 의존성이 큰 영역은 두 개의 각기 다른 결함구조를 보여주었다. 전기전도도의 산소분압 의존성은 $850 \sim 950^\circ\text{C}$ 에서 $\sigma \propto P_{\text{O}_2}^{1/6}$, $950 \sim 1050^\circ\text{C}$ 에서 $\sigma \propto P_{\text{O}_2}^{3/16}$ 이며 $650 \sim 800^\circ\text{C}$ 에서 $\sigma \propto P_{\text{O}_2}^{1/7.5} \sim \sigma \propto P_{\text{O}_2}^{1/8.3}$ 이다. $\sigma \propto P_{\text{O}_2}^{1/6}$ 인 영역에서의 defect는 O_i'' 이며 $\sigma \propto P_{\text{O}_2}^{3/16}$ 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 $\sigma \propto P_{\text{O}_2}^{1/6}$ at $850 \sim 950^\circ\text{C}$, $\sigma \propto P_{\text{O}_2}^{3/16}$ at $950 \sim 1050^\circ\text{C}$ and $\sigma \propto P_{\text{O}_2}^{1/7.5} \sim \sigma \propto P_{\text{O}_2}^{1/8.3}$ at $650 \sim 800^\circ\text{C}$, respectively. The defect structures are O_i'' at $850 \sim 950^\circ\text{C}$ and V_M''' at $950 \sim 1050^\circ\text{C}$. 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 가지며 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 결합구조와 전기전도 메카니즘에 관하여 많은 논란이 있다.

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

2. 실험

시료제조 및 분석. Johnson-Mathey Co.의 순도 99.99% Y_2O_3 powder를 $800^\circ C$ 에서 6시간 sintering하였다. 소결된 시료 일정량을 취하여 ir 펠렛으로 진공 중에서 약 2 tons/cm^2 의 압력으로 펠렛으로 만들었다. Y_2O_3 펠렛을 공기 중에서 $1200^\circ C$ 의 일정한 온도를 유지하면서 24시간 annealing한 후 급냉하였다. 상기조건으로 처리된 시료를 연마지로 양면을 다듬질하여 표면의 틈(void)을 제거한 다음 다이아몬드 톱으로 잘라서 $1.2 \times 0.8 \times 0.5 \text{ cm}^3$ 의 직육면체 모양으로 만들었다. 직육면체형의 펠렛을 공기 중에서 72시간 동안 $1200^\circ C$ 의 온도를 유지하면서 annealing하여 상온으로 급냉하였다.

시료의 표면에 probe를 설치하기 위하여 drill과 caliper를 사용하여 0.2cm의 일정한 간격으로 4개의 구멍을 뚫었다. Pycnometric법으로 측정된 밀도는 4~6%의 동공(pore)부피를 나타내었다. Y_2O_3 의 phase를 확인하기 위하여 X-선 초 미세 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 $(NH_4)_2S_2O_8$ 및 묽은 질산을 사용하여 etching하였으며 증류수로 씻은 다음 오븐에서 건조하였다.

전도도 측정. 전기전도도의 측정은 Valdes⁸법을 사용하였으며 측정 방법 및 측정 기기들은 이미 보고된 연구논문⁹⁻¹²에 기술된 바와 같다. 본 연구에서 시료의 probe간의 전위차는 0.5~2.6

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

시료들을 4-probe에 접촉하기 전에 묽은 질산 등으로 etching하고 증류수로 세척한 다음 백금선의 끝을 뾰족하게 갈아서 시료표면의 4개의 구멍에 접촉시키고 접촉 저항을 일괄하여 calibration하였다. 전기전도도 측정은 $30 \sim 40^\circ C$ 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 $P_{O_2} = 1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-1} \text{ atm}$ 범위에서 측정된 전기 전도도 값들을 $\log \sigma$ vs. $\frac{10^3}{T}$ plot이다. $P_{O_2} = 1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-1} \text{ atm}$ 범위에서 각각 구한 활성화에너지의 평균값은 $850 \sim 950^\circ C$ 에서 24.70 kcal/mol 이며 $950 \sim 1050^\circ C$ 에서 34.4 kcal/mol 로서 Noddack⁴의 값, 33.3 kcal/mol 과 비슷하다. $850^\circ C$ 이하에서 활성화에너지는 10.20 kcal/mol 로서 매우 적은 값을 나타낸다. 즉 전기전도도의 온도의존성은 세 온도 구간에서 각각 다르므로 전기전도도 메카니즘이 다를 것으로 예상되며 $850^\circ C$ 이하의 온도에서의 전기 전도도는 외성영역으로 사료된다.

전기전도도의 산소분압 의존성. 전기전도도의 산소분압의존성에 관한 식은 다음과 같다.

$$\sigma = K P_{O_2}^{1/n} \quad (3-3)$$

식 (3-3)은 Y_2O_3 가 근본적으로 p형 반도체이므로

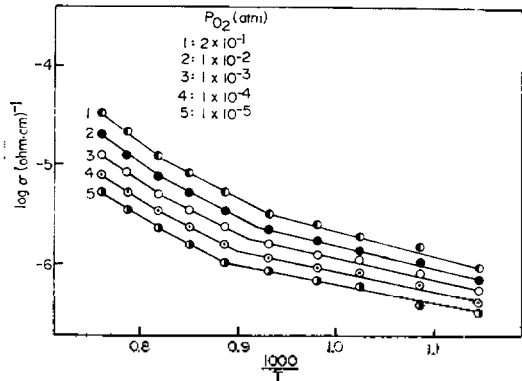


Fig. 1. Log conductivity vs. $1000/T$ for Y_2O_3 under various oxygen pressures.

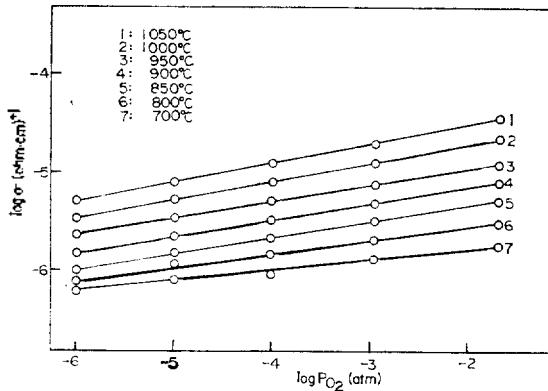


Fig. 2. Log conductivity vs. $\log P_{O_2}$ for Y_2O_3 at various temperatures.

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.

$$\log \sigma = \log K + \frac{1}{n} \log P_{O_2} \quad (3-4)$$

식 (3-4)에서 $\log \sigma$ vs. $\log P_{O_2}$ 로부터 $1/n$ 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. 2는 700~1050°C 영역에서 $\log \sigma$ vs. $\log P_{O_2}$ 이며 이 plot의 기울기로부터 각 온도에서 구한 $1/n$ 값은 Table 2와 같다. 활성화에너지 값으로 예상된 바와 같이 850°C 이하의 온도구간과 850~950°C 및 950~1050°C에서의 $1/n$ 값이 각각 다르므로 결합 생성의 평형식이 각각 다를 것으로 예상된다.

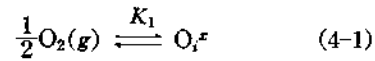
4. 논 의

Y_2O_3 의 전기전도도의 온도의존성으로부터 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/mol과 일치하나 Tallan⁵ 등이 보고한 43 kcal/mol보다 적다. 그러나 Tallan⁵ 등의 실험온도는 1300°C 이상으로서 본 실험 온도 구간인 950~1050°C보다 높다. 850~950°C 영역에서의 24.70 kcal/mol은 Noddack⁴이나 Rao⁷ 등이 보고한 값보다 적은데 이와같은 활성화에너지의 차이는 고온영역에서 defect formation에 기여하는 impurity effect가 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

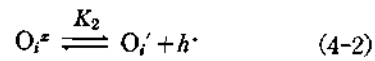
mechanism 이 다를 것으로 예상되는 inflection point, 즉 전기전도도의 온도의존성이 다른 온도 구간을 발견할 수 없었으나, 본 연구에서는 950 °C를 전후하여 disorder reaction 이 각각 다른 inflection point 를 얻었다. 또한 저온영역 (850 °C 이하)과 고온영역 (850 °C 이상)이 Y_2O_3 에서 나타나는데 이것은 850 °C 이하에서의 외성영역과 850 °C 이상의 본성영역으로 간주된다. Noddack⁴ 및 Rao⁷ 등은 외성영역과 본성영역이 나타나는 온도가 대략 600 °C라고 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 각기 다르다. Noddack³, Rao⁷ 및 Tallan⁶ 등은 Y_2O_3 의 전기전도도의 산소분압 의존성으로부터 Y_2O_3 의 결합구조를 정확히 분석할 수 없었으며 disorder reaction 을 제시할 수 없었다. 본 연구에서 $\log \sigma$ vs. $\log P_{O_2}$ 로부터 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 않으며 활성화에너지가 대단히 적은 것은 Y_2O_3 의 전기전도도가 850 °C 이하에서 이온성을 가지고 있음을 예측할 수 있다.

결함구조 (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 결합을 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 결합을 형성한다고 가정할 경우 다음과 같은 평형식을 쓸

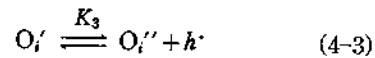
수 있다.



식 (4-1)에서 O_i^{\cdot} 는 neutral oxygen interstitial 이고 O_i^{\cdot} 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.

$$K_1 = \frac{(O_i^{\cdot})}{P_{O_2}^{1/2}} \quad (4-4)$$

$$K_2 = \frac{(O_i')P}{(O_i^{\cdot})} \quad (4-5)$$

및

$$K_3 = \frac{(O_i'')P}{(O_i')} \quad (4-6)$$

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.

$$K_4 = \frac{(O_i'')P^2}{P_{O_2}^{1/2}} \quad (4-7)$$

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

$$K_4 = \frac{P^3}{2P_{O_2}^{1/2}} \quad (4-8)$$

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

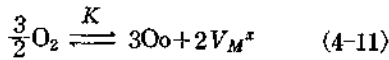
$$P = (2K_4)^{1/3} P_{O_2}^{1/6} \quad (4-9)$$

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

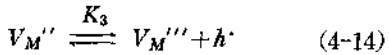
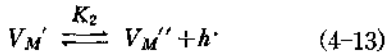
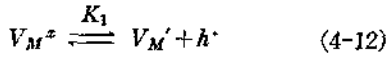
$$\sigma \propto P = (2K_4)^{1/3} P_{O_2}^{1/6} \quad (4-10)$$

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 것이 더 타당할 것이다. 산소의 확산에 따른 금속공위의 생성은 다음과 같은 평형식으로 나타낼 수 있다.



식 (4-11)에서 V_M^{\bullet} 은 중성의 금속공위이며 다음과 같이 전자구멍을 생성할 수 있다.



식 (4-11)에서 평형상수 K 는 다음과 같다.

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

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.

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

식 (4-15)에서 (V_M^{\bullet}) 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 $(V_M''') \gg (V_M'') > (V_M')$ 일 경우 $3(V_M''') = P$ 와 같다. 이 관계를 식 (4-17)에 대입하여 정리하면 electron hole의 농도는 다음과 같다.

$$P = (3)^{1/3} (K)^{1/6} (K_4)^{1/3} P_{O_2}^{3/8} \quad (4-18)$$

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

$$\sigma \propto P = (3)^{1/3} (K)^{1/6} (K_4)^{1/3} P_{O_2}^{3/8} \quad (4-19)$$

$\sigma \propto P_{O_2}^{3/8}$ 은 950~1050°C에서 실험치 $\sigma \propto P_{O_2}^{1/3}$ 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 전혀 없으므로 이 온도 구간에서의 결함구조는 해석불가능하다. 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 메커니즘. 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 $O_i^{\bullet} \rightleftharpoons O_i'' + 2h^{\bullet}$ 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 $V_M^{\bullet} \rightleftharpoons V_M''' + 3h^{\bullet}$ 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 최찬유 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).