

## 본성 및 외성 영역에서 Ceria의 결함구조 및 자유전자 전도도

金奎弘<sup>†</sup> · 徐鉉坤 · 權永植 · 崔在時

연세대학교 이과대학 화학과

(1987. 3. 13 접수)

### Intrinsic and Extrinsic Defects and Their Itinerant Electronic Conductivity of Ceria

Keu Hong Kim<sup>†</sup>, Hyun Koen Suh, Young Sik Kwon, and Jae Shi Choi

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120, Korea

(Received March 13, 1987)

**요 약.** CeO<sub>2</sub>의 전기전도도를 300~1000°C의 온도범위와 10<sup>-5</sup>~10<sup>-1</sup>atm의 산소압력하에서 측정하였다. 전기전도도의 온도의존성과 산소압력 의존성을 측정하여 본 시료의 결함구조와 전기전도 메커니즘을 연구하였으며, 본 실험결과는 300~600°C와 600~1000°C의 두온도영역으로 나누어 설명하였다. 각 산소 압력하에서 log  $\sigma$  vs.  $1/T$ 의 도식으로 부터 얻어진 활성화에너지는 높은 온도영역에서 2.16eV이었다. 또한 전기전도도의 산소압력의존성은 높은 온도영역에서  $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/4}$ , 낮은 온도영역에서  $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/6.2}$ 로 각각 나타났다. 이 시료에 있어서의 주 결함은 높은 온도영역에 대하여 Ce<sup>3+</sup> interstitial이며, 낮은 온도영역에서는 oxygen vacancy model로 사료된다. 전기전도도의 온도 및 산소압력의존성을 고찰하였고 전기전도 메커니즘을 제시하였다.

**ABSTRACT.** The electrical conductivity of CeO<sub>2</sub> has been measured in the temperature range of 300 to 1000°C under the oxygen pressures of 10<sup>-5</sup> to 10<sup>-1</sup> atm. Plots of log  $\sigma$  vs.  $1/T$  at constant P<sub>O<sub>2</sub></sub> are found to be linear with an inflection, and the activation energy obtained from the slopes appears to be 2.16 eV for the intrinsic region. The conductivity dependences on P<sub>O<sub>2</sub></sub> at the above temperature range are closely approximated by  $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/4}$  for the intrinsic and  $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/6.2}$  for the extrinsic, respectively. The dominant defects in this sample are believed to be Ce<sup>3+</sup> interstitial for the intrinsic and the (V<sub>O</sub>-2e') for the extrinsic range. The interpretations of conductivity dependences on temperature and P<sub>O<sub>2</sub></sub> are presented, and conduction mechanisms are proposed to explain the data.

#### 서 론

Cerium oxide는 ceria로 알려져 있는 CeO<sub>2</sub>와 sesquioxide인 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 있으며, 이 중 CeO<sub>2</sub>는 형석형 구조(fluorite structure)를 갖고 있다. CeO<sub>2</sub>에 관한 비화학양론(nonstoichiometry)은 1960년대 초반에 Brauer<sup>1</sup> 등과 Bevan<sup>2</sup> 등의 연구에서 시

작되었다. 이들은 온도 및 산소압력의 함수로서 이 물질의 비화학양론을 연구하여 CeO<sub>2-x</sub>에서 x가 온도 및 산소압력에 따라 크게 달라진다는 사실에 일치성을 보았다. 또한 685°C 이상의 온도 영역에서 stoichiometry로 부터 큰 deviation을 가지며, 1023°C나 그 이상의 온도 영역에서 CeO<sub>1.78</sub>의 상태로 존재한다.<sup>3,4</sup>

Point defect 에 관한 연구에서 Kevane<sup>5</sup>은 CeO<sub>2</sub>의 point defect가 oxygen 임을 밝혔다. 이러한 기초연구를 토대로 1967년 Kofstad<sup>16</sup>등이 cation interstitial model 을 제시하여 CeO<sub>2</sub>가 *n*-type 임을 시사하였다. Kofstad 등은 틸새 Ce ion 이 Ce<sup>1+</sup> 또는 Ce<sup>2+</sup> 라고 제시하였다. Kofstad<sup>16</sup>등은 CeO<sub>2</sub>가 nonstoichiometric composition 이 큰 경우 Ce interstitial 이 main defect 가 되고 interstitial model 이 적합하지만, Po<sub>2</sub>=1atm 근처에서 stoichiometry 로 부터 deviation 이 적을 경우 이 model 이 맞지 않음을 시사하였다.

또, CeO<sub>2</sub>의 전기전도도에 관한 연구에 대하여 Rudolph<sup>7</sup>는 987°C 이상의 온도영역과 1~10<sup>-5</sup> atm O<sub>2</sub> 하에서 CeO<sub>2</sub>의 전기전도도가 Po<sub>2</sub><sup>-1/5.7</sup>에 비례한다고 발표하였으며, Greener<sup>8</sup> 등은 650°C~1400°C의 온도 영역과 1~6×10<sup>-3</sup> atm O<sub>2</sub> 하에서 CeO<sub>2</sub>의 전기전도도가 1100°C 이상에서 Po<sub>2</sub><sup>-1/5</sup>에 비례한다고 발표하였다. 그 이후, Blumenthal<sup>9</sup> 등이 CeO<sub>2</sub>의 전기전도도를 four probe dc method 를 사용하여 sintered CeO<sub>2</sub>에 관하여 연구하였다. 이들은 800~1500°C 및 1~10<sup>-7</sup> atm O<sub>2</sub> 하에서 CeO<sub>2</sub>의 전기전도도가 1200°C 이하에서 Po<sub>2</sub><sup>-1/5.7</sup>에 비례하며, 1200°C 이상에서는 전기전도도가 산소압력의 영향을 적게 받는다는 결과를 제시하였다. 이들은 CeO<sub>2</sub>의 defect 에 관하여 oxygen vacancy model 을 제시하였다. 1971년 Blumenthal<sup>10</sup>등은 800~1500°C 영역에 관한 전기전도도의 해석을 재고하였다. 즉, 그들이 최초로 제시하였던 oxygen vacancy model 에서 point defect 의 activity 가 무시되었고, 전기전도도의 산소 압력 의존도가 적은 영역에서  $\sigma \propto Po_2^{-1/5} - Po_2^{-1/5.7}$ 의 실험치로서 전기 전도도의 산소 압력 의존성을 설명할 수 없었기 때문이다.

Blumenthal 등은 cerium interstitial model 을 설명하고, CeO<sub>2</sub>의 defect 가 Ce<sup>4+</sup>와 Ce<sup>3+</sup> interstitial 이라고 제안하였다. 본 연구자는 Blumenthal 등이 새로 제안한 Ce<sup>4+</sup>와 Ce<sup>3+</sup> interstitial 에 대하여 실험결과와 model 이 일치하지 않는다는 것을 발견할 수 있었다. 즉 Ce<sup>4+</sup>와 Ce<sup>3+</sup>가 main defect 인 경우 전기 전도도의 산소 압력 의존도는 Po<sub>2</sub><sup>-1/5~-1/5.7</sup>에 비례할 수가 없다.

Ce<sup>3+</sup>가 defect 인 경우는  $\sigma \propto Po_2^{-1/4}$ 이 가능하다.

본 연구에서는 CeO<sub>2</sub>에 대한 완벽한 전기전도 메카니즘이 규명되지 않은 상태에서 이 물질의 반도체성을 연구하여 전기전도 메카니즘과 dominant defect 를 결정하는데 그 목적과 중요성을 두었다.

## 실 험

**시료제조.** 본 실험에서 사용한 시료는 다음과 같은 방법에 의해 제조하였다. Code number 127 번의 순수한 N.B. standard CeO<sub>2</sub> 분말을 진공상태에서 2 tons/cm<sup>2</sup>의 압력을 가해 pellet 으로 만들었다. 이것을 전기로에 넣고 1000°C에서 24 시간 소결시킨 후 상온으로 급냉시켰다. 가는 연마지로 시료의 양면을 갈아 접촉 영역을 균일하게 하였으며, 시료를 0.5×0.9×0.2cm<sup>3</sup>의 직육면체로 만들었다. 이 시료에 drill 을 써서 4개의 구멍을 0.2cm 간격으로 일정하게 파서 four probe contact 를 할 수 있도록 하였다. 시료는 접촉시키기전에 푼은 질산과 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>로 식각한 후 중류수로 씻어 건조시켜 측정 시료로 사용하였으며, 이 시료는 X-선 회절법을 사용하여 CeO<sub>2</sub> 이외의 다른 phase 가 없음을 확인하였다.

**산소압력과 온도조절.** 필요한 각각의 산소분압은 순수한 산소를 사용하여 정하였으며, 시료용기 내부의 산소압력을 측정하기 위하여 고압에서는 수은압력계를 사용하였고, 저압에서는 pirani gauge, 그리고 ultravacuum ionization gauge 를 사용하였다. 진공장치는 diffusion pump 에 연결하여 압력을 조절하였다. 정확한 온도를 얻기 위하여 시료용기를 전기로의 최고 온도영역에 두고 이에 Pt-Rh thermocouple 을 연결하여 자동 온도조절기로 조절한 다음 온도를 열전대에 연결된 pyrometer 로 읽었다.

**전기전도도 측정장치.** 본 실험에서는 standard four probe d.c. technique 를 사용하여 전기 전도도를 측정했으며, 전극으로는 불활성 전극인 백금선을 사용하였다. 뾰족한 백금선의 끝을 시료면에 관 구멍에 접촉시키고 온도에 영향을 받지 않는 ohmic contact 를 유지하기 위해 특수하

게 고안된 백금 spring 을 사용하였다. 시료에 걸리는 전위차는 시료의 안쪽에 있는 두 백금선에 Leeds & Northrup type E-Galvanometer 와 type K-4 Potentiometer 를 연결하여 측정하였으며, 전류는 시료의 바깥쪽 두 백금선에 Keithley 610 C Electrometer 로 측정하였다. 이때 가변 저항기를 사용하여 시료에 흐르는 전류를 10<sup>-6</sup>~10<sup>-4</sup> ampere 로 유지하였고, 전위차는 0.5~2.3 volt 로 유지하였다. 전도도 측정시 전체회로는 teflon-insulated coaxial cable 을 사용하여 차폐하였으며, 시료 주위에는 furnace 로 부터 오는 전장 및 자장의 변화로 인하여 생기는 noise 를 방지하기 위해 stainless pipe 를 씌워주고 이를 ground 시켜 주었다. 전도도의 측정은 Valdes technique<sup>11</sup>에 따라 실시하고 전기전도도의 계산은 이미 발표된 방법<sup>12-14</sup>과 같다.

**실험 결과**

본 연구에서는 300~1000°C 의 온도영역과 10<sup>-5</sup>~10<sup>-1</sup>atm 의 산소압력에서 전기전도도를 측정하였다.

전기전도도의 온도의존성. 일반적으로 전기전도도( $\sigma$ )의 온도의존성은 다음과 같은 관계식으로 표시된다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/RT) \quad (1)$$

식(1)의 양변에 대수를 취하고, 10<sup>4</sup>을 곱하여 정리하면 다음과 같다.

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - E_a \cdot 10^4 / 23030RT \quad (2)$$

식(2)에서 log  $\sigma$  를 10<sup>4</sup>/T에 대하여 plot 하면 전기전도도의 온도 의존성을 알 수 있다.

Fig. 1 은 10<sup>-5</sup>~10<sup>-1</sup>atm O<sub>2</sub> 하에서 CeO<sub>2</sub>의 전기전도도를 온도의 함수로 나타낸 것으로, 이것의 결과로부터 CeO<sub>2</sub>의 전기전도도가 two slope behavior 임을 알았다. 따라서 낮은 온도영역과 높은 온도영역에서 자기 다른 결합구조(defect structure)를 가지며 conduction mechanism 이 다르다는 사실을 알았다.

Fig. 2 의 전기전도도의 온도의존성 ( $\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/RT}$ )은 P<sub>O<sub>2</sub></sub>=1×10<sup>-5</sup>~2×10<sup>-1</sup>atm O<sub>2</sub> 영역에서 전

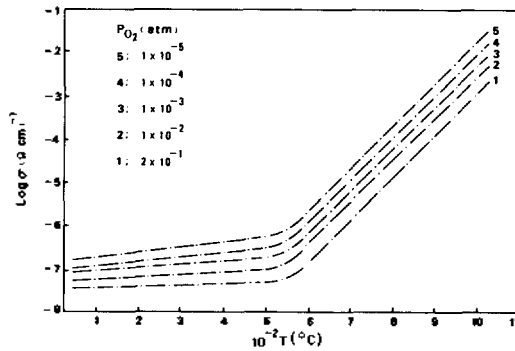


Fig. 1. Electrical conductivity of CeO<sub>2</sub> as a function of temperature at constant partial pressure of oxygen.

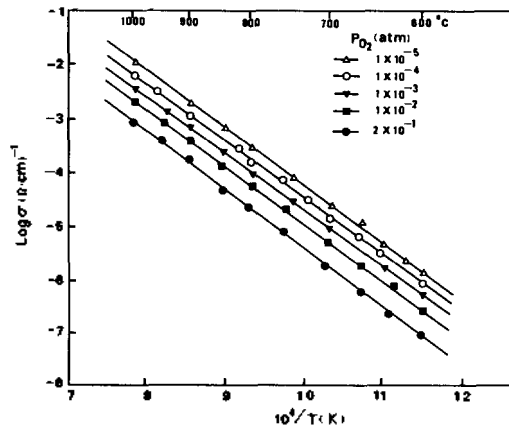


Fig. 2. Electrical conductivity of CeO<sub>2</sub> as a function of reciprocal absolute temperature at constant partial pressure of oxygen.

형적인 intrinsic conductivity 를 보여주고 있다. 즉, E<sub>a</sub>=2.16eV 로서 이 물질의 energy band gap, E<sub>g</sub>=4.30 eV<sup>9</sup> 를 만족한다. 또한 E<sub>a</sub>=2.16 eV 는 enthalpy of oxygen vacancy H<sub>v<sub>o</sub></sub> = -117 kcal/mol<sup>2</sup> 보다 적다. 따라서 600~1000°C 영역에서는 oxygen vacancy 의 defect model 이 불가능함을 알 수 있다.

전기전도도의 산소압력 의존성. 일반적으로 전기전도도의 산소압력 의존성에 관한 식은 다음과 같다.

$$\sigma = K(T) P_{O_2}^{1/4} \quad (3)$$

식(3)의 양변에 대수를 취하면 다음과 같다.

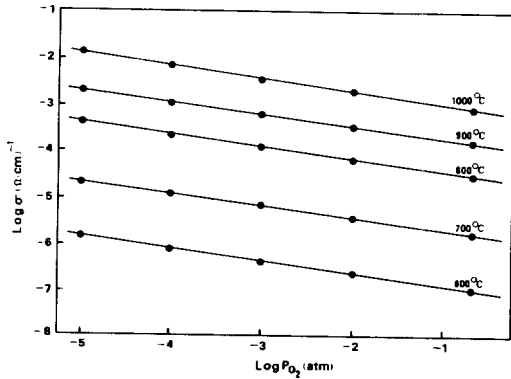


Fig. 3. Isotherms of electrical conductivity of  $\text{CeO}_2$  as a function of partial pressure of oxygen.

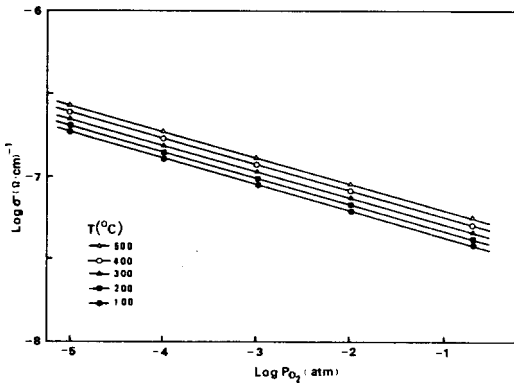


Fig. 4. Isotherms of electrical conductivity of  $\text{CeO}_2$  as a function of partial pressure of oxygen.

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

식(4)에 따라  $\log \sigma$ 를  $\log P_{\text{O}_2}$ 에 대하여 도시하면 그 기울기로부터  $n$  값을 계산할 수 있고, 따라서 전기전도도의 산소 압력의존성을 알 수 있다.

Fig. 3는 높은 온도영역에서 전기전도도의 산소 분압 의존성이  $\sigma \propto P_{\text{O}_2}^{-1/4}$ 임을 보여준다. 이 결과는  $\text{CeO}_2$ 가  $n$ -type semiconductor임을 말해주는 결과로서 고온 영역에서 Ce interstitial defect가 생성됨을 보여준다.

Fig. 4는 낮은 온도영역에서 전기전도도의 산소 분압 의존성이  $\sigma \propto P_{\text{O}_2}^{-1/6.2}$ 임을 보여준다. 또한 낮은 온도영역에서의 defect model이 O-

vacancy가 될 수 있다는 것을 이 data로 부터 확실히 알 수 있으며 본성에 의한 conductivity는 찾을 수 있으나 불순물에 의한 conductivity는 찾을 수 없다. 즉 낮은 온도영역에서 보통 impurity scattering에 의한 conduction은 찾을 수 없다. 즉 낮은 온도영역에서 보통 impurity scattering에 의한 conduction contribution이 있을 것으로 예상하였으나, 예상과 매우 다른 결과를 얻었으며 O-vacancy model이 확실한 경우  $\sigma \propto P_{\text{O}_2}^{-1/6}$ 이 되어야 하나  $\sigma \propto P_{\text{O}_2}^{-1/6.2}$ 이 되는 것으로 약간의 impurity scattering이 있을지도 모르겠다. 그러나 사용한 N.B. standard sample의 순도가 99.999%에 가깝기 때문에  $n = -\frac{1}{6}$ 에서  $n = -\frac{1}{6.2}$ 과 같은 deviation으로 부터 impurity scattering을 확신할 수 없을 것으로 본다.

## 고 찰

금속 산화물에 대한 전기전도 메카니즘은 다음과 같은 네가지의 서로 다른 전하를 가진 종(charged species), 즉 금속이온, 산소이온, 전자, 구멍(hole)의 이동에 기인한다. 전도띠(conduction band)에 있는 전자의 이동이나 원자가띠(valence band)에 있는 전자구멍의 이동에 의한 전도 메카니즘은 전형적인 전자성 반도체(electronic semiconductor)에서 나타나고, 양이온이나 음이온의 확산에 의한 전도 메카니즘은 전형적인 이온성 반도체(ionic semiconductor)에서 볼 수 있으며, 전자성 반도체의 전도도 값은 전도체의 이동도가 이온성 반도체의 경우 보다 더 용이하므로 이온성 반도체의 전도도 값보다 크다. 또한 양이온이 결정내의 interstitial site에 위치할 경우 전기 전도도가 증가하며, 결정내의 defect가 cation 혹은 anion vacancy인 경우 전기전도도는 감소하게 된다.

전기전도도의 온도의존성. Fig. 1 및 2에서 알 수 있는 바와같이 전기전도도는  $10^{-5} \sim 10^{-1}$  atm의 산소압력과  $300 \sim 1000^\circ\text{C}$ 의 온도영역에서 산소압력이 감소함에 따라 증가하였으며 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 그러나  $300^\circ\text{C}$ 에서  $600^\circ\text{C}$ 까지는 거의 완만한 증가를 보이고 있

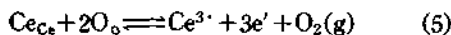
나, 600°C 이상의 온도에서는 급격한 증가를 보이고 있으며 이것으로 낮은 온도영역에서는 전기전도도의 온도의존성이 매우 적으나 높은 온도영역에서는 매우 큰 온도의존성을 가짐을 알 수 있다. 전이점은 약 600°C 정도인 것을 알 수 있으며, 낮은 온도영역과 높은 온도영역에서 서로 다른 전도 메커니즘을 가짐을 알 수 있다.

Fig. 2에서 보는 바와같이 600°C~1000°C의 높은 온도영역에서 측정된 활성화 에너지는 2.16eV이며 이것은 band gap, 4.3eV와 비교해 볼 때 intrinsic conductivity를 가짐을 알 수 있다.

전기전도도의 산소 압력 의존성 및 결함 구조 Fig. 3 및 4에서 알 수 있는 바와같이 CeO<sub>2</sub>의 전기전도도는 산소압력이 10<sup>-5</sup>~10<sup>-1</sup>atm으로 감소함에 따라 증가하였다. 또한 높은 온도영역에서 전기전도도의 산소 압력 의존성이  $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/4}$ 임을 알았으며 이것으로 CeO<sub>2</sub>의 주 결함이 triply charged Ce<sup>3+</sup> interstitial이며 carrier는 conduction band electron임을 제안할 수 있다. 또한 낮은 온도영역에서 전기전도도의 산소 압력 의존성이  $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/6.2}$ 임을 알았다. 이것으로 낮은 온도영역에서 CeO<sub>2</sub>의 defect model은 (V<sub>o</sub>-2e')이며 carrier는 ionic character를 가진 free electron임을 제안할 수 있다.

전기전도 메커니즘, High temperature region (600~1000°C).

높은 온도영역에서 defect model이 Ce<sup>3+</sup>일 경우 다음과 같은 평형식을 얻을 수 있다.



식(5)에서 평형상수는 다음과 같다.

$$K = (Ce^{3+})(e')^3 \cdot P_{O_2} \quad (6)$$

식(6)에서  $(Ce^{3+}) = \frac{1}{3}(e')$ 이므로 식(6)은 다음과 같다.

$$K = \left(\frac{1}{3}e'\right)(e')^3 \cdot P_{O_2} = \frac{1}{3}(e')^4 \cdot P_{O_2} \quad (7)$$

식(7)에서 전자의 농도는 다음과 같다.

$$(e') = K' \cdot P_{O_2}^{-1/4} \quad (8)$$

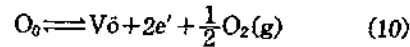
식(8)에서 전기전도도  $\sigma$ 는  $(e')$ 에 비례하므로

전기전도도의 산소 압력의존성은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \sigma &\propto (e') \cdot \mu(T) \cdot q \propto I(e') \\ &\propto I \cdot K' \cdot P_{O_2}^{-1/4} \\ &\propto P_{O_2}^{-1/4} \end{aligned} \quad (9)$$

식(9)로부터 전기전도도의 산소 압력 의존성이  $n = -\frac{1}{4}$ 임을 알 수 있다.  $n = -\frac{1}{4}$ 은 실험치를 만족하므로, 고온영역에서의 defect model이 Ce<sup>3+</sup>임을 확인하였다. 또한 conduction mechanism은 식(5)와 같으며, 이 영역에서의 carrier는 itinerant conduction band electron임을 제안할 수 있다. 식에서  $\mu(T)$ 는 이동도,  $q$ 는 전하,  $I = \mu(T) \cdot q$ 이다.

Low temperature region (300~600°C). 낮은 온도영역에서의 defect model이 O-vacancy일 경우 다음과 같은 평형식을 쓸 수 있다.



식(10)에서 평형상수는 다음과 같다.

$$K = (V_o)(e')^2 \cdot P_{O_2}^{1/2} \quad (11)$$

식(11)에서  $(V_o) = \frac{1}{2}(e')$ 이므로, 식(11)은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} K &= \left(\frac{1}{2}e'\right)(e')^2 \cdot P_{O_2}^{1/2} \\ &= \frac{1}{2}(e')^3 \cdot P_{O_2}^{1/2} \end{aligned} \quad (12)$$

식(12)에서  $(e')$ 는 다음과 같다.

$$(e') = K' \cdot P_{O_2}^{-1/6} \quad (13)$$

식(13)에서  $(e')$ 는 전기전도도  $\sigma$ 에 비례하므로 전기전도도의 산소 압력의존성은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \sigma &\propto (e') \cdot \mu(T) \cdot q \propto I(e') \propto I \cdot P_{O_2}^{-1/6} \\ &\propto P_{O_2}^{-1/6} \end{aligned} \quad (14)$$

식(14)은 실험결과  $(n = -\frac{1}{6.2})$ 를 만족하므로 이 영역에서의 defect model은 (V<sub>o</sub>-2e')이며 carrier는 ionic or lattice scattering을 띠고 있는 free electron으로 사료된다.

본 연구는 문교부 특성화 연구비 지원으로 수행된바, 이에 감사하며 연구결과 분석에 도움을 주신 건국대 화학과 김용배 교수에게 깊은 사의

를 표한다.

### 인용문헌

1. G. Brauer, K. A. Gingerich and U. Holtschmidt, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **16**, 77 (1960).
2. D. J. B. Bevan and J. Kordis, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 1509 (1964).
3. G. Brauer and H. Gradinger, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **227**, 89 (1954).
4. D. J. B. Bevan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1**, 49 (1955).
5. C. J. Kevane, *Phys. Rev.* **133**, 1431 (1964).
6. P. Kofstad and A. Z. Hed, *J. Am. Cer. Soc.* **50**, 681 (1967).
7. Rudolph, *Z. Naturforsch.* **14**, 727 (1959).
8. E. H. Greener et al.: in "Rare Earth Research I", Science Publisher, New York, 1964.
9. R. N. Blumenthal and J. E. Laubach in "Anisotropy in Single-Crystal Compounds", Vol. I, Plenum Press, New York, 1968.
10. R. N. Blumenthal, P. W. Lee and R. J. Panlener, *J. Electrochem. Soc.* **118**, 123 (1971).
11. L. B. Valdes, *Proc. IRE*, **42**, 420 (1954).
12. J. S. Choi and K. H. Yoon, *J. Phys. Chem.* **74**, 1095 (1970).
13. J. S. Choi and K. H. Kim, *ibid.* **80**, 666 (1976).
14. K. H. Kim and J. S. Choi, *ibid.* **85**, 2447 (1981).