

ThO₂-Tm₂O₃ 고용체의 합성 및 결합구조해석

金 墩 · 姜昌權 · 金奎弘[†] · 崔在時

연세대학교 이과대학 화학과

(1987. 8. 10 접수)

Synthesis and Defect-Structure Analysis of ThO₂-Tm₂O₃ Solid Solutions

Don Kim, Chang Kwon Kang, Keu Hong Kim[†], and Jae Shi Choi

Department of Chemistry, Yonsei University Seoul 120, Korea

(Received August 10, 1987)

요 약. 고순도의 ThO₂와 Tm₂O₃로부터 대기압, 1,700°C 이상에서 직접 고체상반응을 통하여 1, 3, 5, 8, 10 및 15mol% Tm₂O₃를 함유하는 ThO₂-Tm₂O₃(TDT)계들을 제조하였다. X-선 회절분석 결과 TDT계들은 형석구조를 이루고 있음을 확인하였다. 또한, 도입된 Tm₂O₃의 양에 따라 격자상수의 값이 감소됨을 보였다. 그러나, 7mol% 이상의 Tm₂O₃를 함유하는 TDT계에서는 어떠한 직선관계도 나타나지 않았으므로 이러한 계들은 불완전 고용체를 형성하고 있다고 결론내렸다. X-선 강도 분석 결과로부터 구한 잔류인자(R)는 모든 시료에 대하여 0.13 이하의 값을 나타내었다. DTA 및 TGA 분석결과 실험온도범위 내에서는 어떠한 상전이라도 나타나지 않는 것이 확인되었다. X-선 회절 데이터로부터 구한 격자상수와 비중병 밀도 측정결과와의 비교로부터 본시료들의 주 결합은 산소 공위임을 확인하였다.

ABSTRACT. ThO₂-Tm₂O₃ (TDT) solid solutions containing 1, 3, 5, 8, 10, and 15 mol% Tm₂O₃ were synthesized from spectroscopically pure ThO₂ and Tm₂O₃ polycrystalline powders. The TDT solid solutions were indentified to the fluorite structure by the X-ray powder techninque. The values of the lattice parameter were decreased with increasing amount of Tm₂O₃ incorporated. But, there was no linearity for the samples containing 8, 10, and 15 mol% Tm₂O₃. It was concluded that these samples became incomplete solid solutions. From the intensity analyses of X-ray diffraction patterns, the residual factor was found below 0.13 even for the 15 mol% TDT system. It was confirmed from the DTA and TGA analyses that any phase transitions did not occur under the experimental condition executed. Comparing the pycnometric density with the lattice parameter obtained from XRD, it was suggested that the predominant defect model be an oxygen vacancy.

서 론

이산화토륨(토리아: thoria)은 열에 가장 안정한 물질중의 하나로서 녹는점은 3,300°C 이상이며 형석형구조(fluorite structure)를 가진다. 일반적으로 토리아의 결합구조는 산소공위인 것으로 알려져 있으며 제조과정에 따라 결합농도가 달라진다¹⁻³.

높은 산소이온 전도도를 보이는 전해질의 결

정구조는 형석구조(thoria and ceria) 혹은, 뒤틀린 형석구조(zirconia and hafnia)이고 이중에서 지르코니아와 토리아를 모체로한 전해질의 연구가 폭넓게 수행되었으며, 고온연료전지, 산소점출기, 그리고 가연성가스 검지기로서 응용성이 보고되어있다. 토리아를 모체로 한 전해질은 큰 열역학적 안정도를 가지고 있어서, 낮은 산소분압에 유용하며, 지르코니아 계의 전해질은 높은 전기전도도를 가지고 대기압 부근의 높은 산소

분압에서 유용하다. 순수한 토리아는 지르코니아와는 달리 안정한 형석구조를 가져서 안정화를 위한 불순물 주입은 필요없으며, XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 연구⁴에 의하면 5f 전자들이 Fermi 에너지 준위보다 낮은 준위에 있기 때문에 상온에서 절연체이다. 토리아의 전기전도는 이온성과 전자성이 동시에 존재하는 혼합형이며 전기전도도는 온도와 산소분압의 함수로 나타난다⁵⁻⁷. 순수한 토리아의 결합구조는 Lasker와 Rapp⁸, Bransky와 Tallan 등에 의해 전기전도도의 산소분압 의존성으로부터 규명되고² Colbourn에 의해 광학적으로 관측되었다.⁹ 고순도의 토리아는 불순물의 혼입으로 인한 산소공위의 존재 때문에 전기전도도의 산소분압의존성이 1/4 혹은 1/5로 관찰된다.²

순수한 토리아에 2+ 혹은 3+의 전하를 가진 금속산화물을 부가하면 계의 물성을 좌우하는 음이온 공위의 양이 불순물의 농도에 따라 증가한다. 그 대표적인 것이 이트륨(Y)을 부가한 고용체(YDT: Yttria doped Thoria)이다. 이트리아는 1atm의 산소압력, 2,200°C에서 33mol% 농도까지 토리아에 녹아들고¹⁰ 1,400°C에서는 14mol% 정도로 녹는데¹¹ YDT 고용체의 결합구조는 pycnometer를 이용한 밀도측정과 격자상수¹⁰, 전기전도도¹¹ 및 운반율측정으로부터 산소공위임이 밝혀졌다.

토리아에 다른 IIIB 족 및 IIA 족 원소들의 산화물을 부가하여도 고용체가 형성된다.¹² 일반적으로 온도가 증가함에 따라 불순물의 용해도는 증가되고, 용해도는 이온반경과 밀접한 관계가 있다. 형석구조로부터 C-형 희토류 산화물 구조로의 연속적인 구조전이는 격자상수 차이가 2.25% (0.12Å)보다 작을때만 가능하다.¹³ Pr₂O₃와 Nd₂O₃ 등이 격자상수에서 적합한 값을 가지나 A-형 구조를 가지게 되므로 위에서 언급한 규칙과는 관계가 없다. 반면 1,400°C 부근에서 C-형을 가지는 Tb₂O₃까지의 희토류 산화물은 토리아와의 완전한 혼합을 보이기에 너무 작은 격자상수를 가진다. 또 다른 산화물과의 고용체형성은 대표적으로 UO₂계가 있고 전체적인 mol분율에서 고용체가 만들어지며^{14,15} 토리아에 대

한 몇가지 불순물 주입방법은 특허로 되어 있기도 하지만^{16,17} 아직 Tm₂O₃를 불순물로 주입한 계 TDT (Thulium sesquioxide Doped Thoria)에 관한 연구는 진행되고 있지 않다.

일반적으로 금속산화물 격자에서 산소가 제거되어 산소공위가 생성되면 전기중성화를 만족시키기 위해 과잉의 전자들이 존재해야 하며, 이 전자들에 의해 n-형 전도도가 나타난다. 그러나 Th⁴⁺ 및 희토류 금속들의 3가 이온들은 특별히 안정하므로 결정이 산소를 잃어버리는 것을 막아서 10⁻²² atm에 이르기까지 산소 압력에 무관한 전기전도도를 가진다.¹⁶⁻¹⁸

이상의 연구결과들을 종합하면 토리아 및 토리아 유사 산화물의 물성은 첨가제의 양, 치환되는 양이온의 크기 및 열처리 조건에 따라 달라지며 다양한 용도로 쓰일 수 있음을 알 수 있다. 그러나 Y³⁺에 비해 불과 3pm 작은 Tm³⁺이 부과되는 계는 뛰어난 물성을 지닐 것으로 생각되지만 많은 특허로 되어 있는 YDT와는 달리 고용체 형성에 관한 보고¹⁹만이 있었으며, 결합구조에 관한 연구는 수행된 바가 없다. 또한 Tm₂O₃를 모체로 하고 ThO₂를 불순물로 도입한 계의 연구는 Tm₂O₃의 전기적 특성만이 최근에 보고된 정도이다.²⁰

그러므로 본 연구는 토리아와 Tm₂O₃ 고용체를 여러 mol%에서 제조하여 구조적인 변화를 X-선 회절로 분석하고, 고용체 형성여부와 결합구조를 규명하는데 그 목적이 있다.

실 험

시료제조. 순수한 토리아(순도: 99.99%, Jonson Matthey Co.)와 Tm₂O₃(순도: 99.9% Aldrich Co.)를 400°C에서 24시간동안 가열함으로써 흡수된 수분과 이산화탄소를 제거한후 Tm₂O₃의 mol%가 1, 3, 5, 8, 10 및 15가 되도록 정확하게 평량하여 마노막자사발에서 메탄올을 용매로 하여 3시간동안 혼합했다. 메탄올의 양은 10ml 이내로 제한했고 혼합 시료의 양은 1g 정도로 했다. 잘 혼합된 시료를 150°C의 오븐에서 24시간동안 건조하고 10ton/cm²의 압력으로 직경 1.2cm 정도의 펠렛을 만들어 24시간 동

안 대기압 1,000°C에서 열처리 한 후 1,700°C의 산소 프로판 불꽃을 이용한 가스로서 고용체 형성을 위하여 7시간 동안 열처리하고 가스로서 내에서 상온으로 냉각하였다. 이와같이 제조된 시료를 다시 1,100°C에서 24시간동안 가열한후 실온으로 서냉하였다. 제조된 시료는 TDT (Tulium sesquioxide Doped Thoria)로 나타났고 Tm₂O₃의 mol%를 숫자로 표기하였다(예 : 1mol% TDT). 시료의 밀도는 immersion fluid를 사용하여 비중병으로 측정하였으며 X-선 회절로부터 얻어낸 밀도의 95% 이상임을 알 수 있었다(Table 1).

시료분석. 제조된 시료들(1mol%~15mol% TDT)의 물비를 결정하기 위하여 X-선형광 분석을 수행하였고 초기의 물분율이 잘 유지되고 있음을 알 수 있었다. 시료들의 결정구조 및 고용체 형성 여부는 X-선 회절법을 이용하여 수행하였으며 결과를 Fig.1에 나타내었다. TDT제 내에 존재하는 결합의 농도변화 및 상전이를 조사하기 위하여 DTA 및 TGA를 이용하였고, 상온에서 1,100°C까지의 온도구간에서 상전이가 없음을 알았다.

실험결과

X-선 분석결과. TDT계의 시료들을 1,250°C에서 200시간 이상 가열하여 매 24시간마다 X-선 회절 분석을 하였으나 Tm₂O₃ 특유의 회절선들이 시간의 경과에 관계없이 일정한 상대적 세기를 보이면서 나타났다. 이러한 현상은 Tm₂O₃가 토리아에 1,250°C에서 20mol%까지 녹아 들어간다는 보고¹⁹와는 달리 1,250°C에서는 Tm₂O₃가 토리아와 전혀 반응을 하지 않음을 나타내므로, 열처리 온도를 가스로서 사용하여 1,700°C 이상으로 올려본 결과 Tm₂O₃ 특유의 회절선들이 Tm₂O₃가 5mol% 이하일때 완전히 없어져서 고용체 형성을 확인할 수 있었다. 그러나 8mol% 이상의 경우에는 7시간 정도 가스로서 열처리 하여도 Tm₂O₃의 회절선이 관측되었으며 이로부터 완전한 고용체 형성이 이루어 지지 않음을 알 수 있었다. (Fig.1)

파이크의 Miller 지수와 Nelson-Riley 외삽법

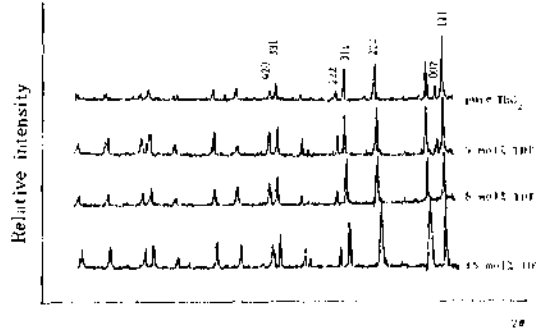


Fig.1. XRD patterns for TDT systems.

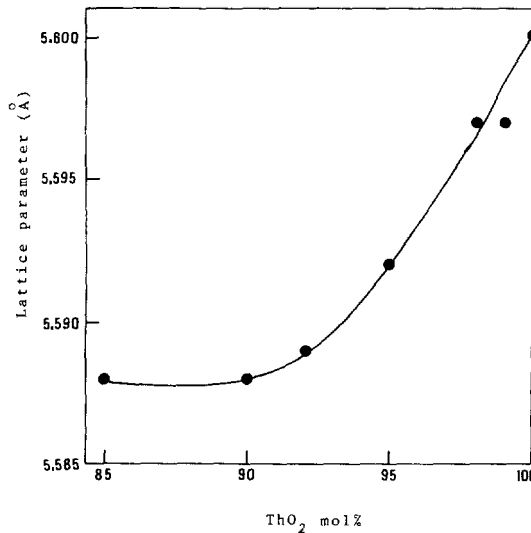


Fig. 2. Plot of lattice parameter vs. ThO₂mol%.

에 의해 결정된 격자상수를 Table 2에 수록하였다. 또한 Tm₂O₃의 mol%에 따른 격자상수 변화를 문헌치와 비교하여 Table 2에 나타냈다. 격자상수값은 오차범위 내에서 잘 일치하고 있으며, Tm₂O₃의 mol%가 증가함에 따라 8mol% 이내의 격자상수가 직선관계를 이루며 감소하는 것을 볼 수 있다(Fig.2).

관찰된 회절선의 강도를 계산된 강도와 비교할경우 결정에 대한 Miller 지수와 결정구조를 적절히 선택했는지를 알 수 있는데, 구조분석 결과의 판단기준이 되는 R 값(residual factor)을 Table 3에 나타냈다. 각 mol%에 해당하는 Tm 이온이 Th 이온자리를 차지하고 상응하는 산소

공위가 생성된 것으로 가정하고 계산한 R 값이 Th_2O_3 의 농도가 증가함에 따라 커지는 경향이 있기는 하나 0.13 이내이므로 제조된 전시료는 근본적으로 형석구조에서 벗어나지 않고 있음을 알 수 있었다.

밀도 측정결과. 결정성 물질의 이론적 밀도는 $D = (\text{FW} \times Z) / (V \times N)$ 이고 여기서 FW는 측정하고자 하는 계의 평균화학식량, Z는 형석구조의 단위 결정내의 화학식 단위수(4), V는 단위 결정의 부피 그리고 N은 Avogadro 수이다. 만약 Th_2O_3 가 10mol% 주입되었을 경우 Th 이온 자리가 Tm 이온으로 치환되고 하나의 산소공위를 형성하므로 FW는 7.1104g/mol 만큼 감소한다. 이러한 방법으로 구한 화학식량과 Nelson-Riley 외삽법으로 얻은 격자상수를 식에 대입하여 계산한 이론적 밀도와 pycnometer로 측정된 실험적 밀도를 Table 1에 수록하고 Th_2O_3 mol

Table 1. Theoretical and Observed Densities of TDT Systems

Th_2O_3 mol %	d_{cal}	d_{obs}	$d_{\text{obs}}/d_{\text{cal}}$
1	9.940	9.92	99.8
3	9.839	—	—
5	9.755	9.57	97.3
5	9.610	9.30	96.8
10	9.504	9.15	96.3
15	9.240	8.83	95.6

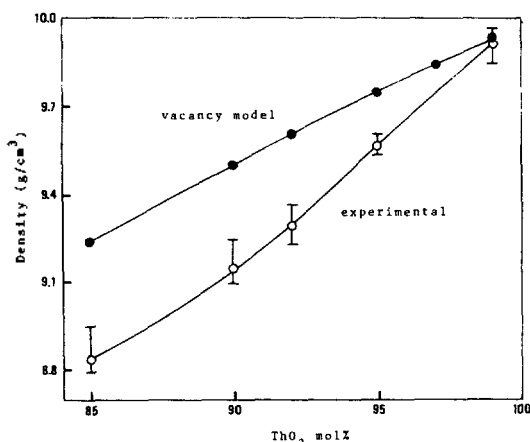


Fig. 3. Plot of density vs. Th_2O_3 mol %.

%의 증가에 따른 밀도변화를 Fig. 3에 나타냈다. 실험적 밀도는 이론적 밀도의 95% 이상 유지하여 열처리가 완전하게 수행되었음을 알 수 있었다.

고 찰

TDT 계의 고용체형성과 구조. 고체로 된 물질의 구조 분석은 흔히 X-선 회절법으로 수행되고 단위격자의 모양과 크기를 결정할 수 있으며 회절된 X-선의 상대적인 강도로부터 구조인자를 계산하면 격자를 이루고 있는 원소들의 상대적인 위치를 결정할 수 있다. Bragg의 법칙²¹

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

에 의하면 X-선 회절에 의한 격자면간의 거리(d)를 계산할 수 있는데 이러한 보강 간섭이 일어나는 회절각도에서만 피크를 확인할 수 있고 다른 각도에서는 소멸간섭으로 인해서 X-선을 감지할 수 없으므로 회절각도에 따른 격자면간의 거리를 계산하고, 가능한 격자들의 합당한 Miller 지수, 각도 및 격자상수로 부터 구한 격자면간의 거리와 비교하면 단위격자의 모양과 크기를 결정할 수 있다. X-선 회절은 회절각도에 따라 d 값에 영향을 줄 수 있으므로 정확한 격자상수를 구하기 위해서는 보정을 해주어야 하는데 흔히 쓰이는 방법이 Nelson-Riley 외삽법이다.²² X-선 분석에서 가장 큰 오차를 초래하는 것이 흡광도 오차이다. 흡광도 오차는

$$d \propto 1/2[(\cos^2\theta/\sin\theta) + (\cos^2\theta/\theta)] \quad (2)$$

의 관계로 d 값에 영향을 주게 되고 $\theta = 90^\circ$ 에서 가장 작은 오차를 주므로 각도에 대한 d 값을 계산한 후 $\theta = 90^\circ$ 로 외삽하여 정확한 d를 결정하는 방법이다. 이때 θ 는 모두 라디안(radian)으로 계산해야 한다. 얻어낸 결정구조는 각각의 회절된 X-선의 강도를 이론적으로 계산하여 해당하는 피크에 대해 동일한 강도를 보일 때 합당한 구조로 생각할 수 있다.²³ 회절된 X-선 강도에 영향을 주는 인자는 다음 여섯가지로 흔히 나누어진다.²⁴ a) 입사광의 세기와 파장, b) 단위 결정내의 원자들의 위치-결정 구조, c) 회

절된 결정의 부피, d) 회절 각도, e) 결정에 의한 X-선의 흡수 및 f) 사용된 실험장치이다. 관측되는 X-선의 세기는 다음식으로 쓸 수 있다.

$$I_{hkl} = I_0 \times (C \times m / \mu) \times |F_{hkl}|^2 \times V \times L \times p \quad (3)$$

식에서 I_0 는 입사된 X-선의 세기, C 는 실험상수(모든 피이크에 대해 동일한 값임), m 은 회절하는 면의 다중도(결정내의 동일한 면간의 거리를 가진 면들의 수효), μ 는 선형 흡수계수, F_{hkl} 은 구조인자(단위 결정내의 원자들의 상대적 위치에 의존함), V 는 회절된 결정의 부피, L 은 Lorentz인자, p 는 Thomson의 편극인자이며 L 과 p 를 합쳐서 Lorentz-편극인자라고 부르며 회절각에 의존하는 값을 가진다. 식(3)에서 I, μ, V, C 는 동일한 실험조건에서는 상수가 될 수 있으므로

$$I_{hkl} = C \times m \times |F_{hkl}|^2 \times Lp \quad (4)$$

와 같이 변할 수 있다. 식(4)에서 구조인자(F_{hkl})를 이론적으로 계산해내고, X-선 회절 실험에서 얻은 각각의 피이크에 대해 m, Lp 값을 구한 후 관측된 강도(I_{hkl})에 대해 구조인자(F_{hkl})를 계산하여 이 값을 비교하면 선정한 결정구조가 합당한 것인지를 알 수 있다. 구조인자는 다음과 같이 이론적으로 구할 수 있다. 원자들사이의 위상차는 회절면(hkl)과 unit cell내에 있는 원자들의 분율좌표(x, y, z)에 의해 결정되어, 원점에 있는 원자와 분율좌표(x, y, z) 위치에 있는 원자사이의 위상차는 다음식으로 주어진다.

$$\delta = 2\pi(hx + ky + lz) \quad (5)$$

또한 이식으로 부터 원자 j 의 구조인자는 다음과 같이 \sin 함수로서 주어진다.

$$F_j = f_j \sin(\omega t - \delta_j) \quad (6)$$

여기서 f_j 는 원자 j 의 산란력(scattering power), ω 는 각진동수, t 는 시간이다. f_j 는 원자 번호(보다 엄밀한 의미에서 원자가 포함하고 있는 전자의 수효)에 비례하고 회절 각도에 따라 변하며, 입사 파장의 파장폭도 밀접한 관계가 있어 $\sin\theta/\lambda$ 의 함수로 값이 주어진다. unit cell

내에 있는 각원자들에 의하여 회절된 파는 동등한 각진동수(ω)를 가지나 scattering power(f)와 위상차(δ)가 다르다. 얻어지는 회절강도는 각 sine 함수의 합으로 나타날 것이므로 이를 수학적으로 취급하기 위하여 식(6)을 복소수 형태로 서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$F_j = f_j(\cos\delta_j + i\sin\delta_j) \quad (7)$$

이 식에 식(5)를 대입하여 정리하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} F_j &= f_j \exp(i\delta_j) \\ &= f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \\ &= f_j [\cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + i\sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \end{aligned} \quad (8)$$

unit cell에서의 산란효과는 unit cell내에 있는 모든원자의 원자산란인자를 합한 것이므로 hkl 회절에 대한 구조인자는

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \times (\cos \delta_j + i \sin \delta_j) \quad (9)$$

로 쓸 수 있다. 식(3)에 의하면 강도는 구조인자의 제곱형태로 주어지므로 식(9)의 허수 부분이 없어지게 된다. 그러나 결정이 대칭점을 가지고 있을 경우에는 허수 부분이 없어지므로 실수 부분만을 계산하면 된다.

관측된 구조인자(F_{obs})의 계산은 Lorentz-편극인자를 나타내는 식

$$Lp = (1 + \cos^2 2\theta) / \sin^2 \theta \cdot \cos \theta \quad (10)$$

을 이용하여 Lp 를 계산하고, hkl에 대한 다중도(예 : cubic에서 $h \neq k \neq l \neq 0$ 일 경우 $m=48$)를 이용하여 식(4)로 부터 F_{obs} 를 얻는다. F_{obs} 와 F_{cal} 의 비교는 각 피이크에 대한 F_{obs} 의 합과 F_{cal} 의 합이 같도록 F_{obs} 에 적당한 값을 곱해서 F_{scal} 을 구해야 한다. 잔류인자는 다음 식을 이용하여 구한다.

$$R = \frac{\sum |F_{scal} - F_{cal}|}{\sum |F_{scal}|} \quad (11)$$

이 때 R 값이 0.1~0.2 이하로 구해지면 구조 분석 자체가 정확함을 알 수 있으며 0.02~0.06 정도의 값을 가지면 강도 분석이 가장 잘 된 것

으로 평가된다.^{25, 26} 전 과정의 계산은 TURBO PASCAL Programing 법^{27~29}으로 수행했다. TURBO PASCAL은 표준 PASCAL과 유사하며 Apple II 혹은 IBM-PC 기종에서 운용이 가능하다.

Nelsen-Riley 외삽결과에 의하면 각 계의 데이터들을 상관 계수(R)가 0.98 이상으로 좋은 직선성을 나타내어 합당한 격자 상수를 구할 수 있고, Tm_2O_3 의 mol%가 증가함에 따라(8mol% 이내) 외삽으로 구해진 격자상수가 선형적으로 감소해가며, 이러한 감소 경향은 문헌치와 잘 일치한다.¹⁹ 이것으로부터 이온반경이 작은 Tm^{3+} (0.87Å)이 Th^{4+} (1.00Å) 위치에 치환됨에 따라 격자 상수가 감소한 것으로 사료되며 완전한 형석구조를 이룰 것으로 예상할 수 있다. 동일한 형태의 격자상수값의 감소는 Table 2에 나타낸 바와 같이 YDT 계에 대해서도 적용되며 산화물 고용체에 있어서 일반적인 현상이다. Subbarao 등⁵은 Th^{4+} 이온보다 이온반경이 작은 Y^{3+} (0.92Å) 이온을 2,200°C에서 열처리하여 주입하였을 때 격자상수값은 Y_2O_3 의 mol%에 따라 선형적으로 감소하여 25 mol%에서 최소값인 5.48Å에 도달하였다. 또한 Carlson 등의 ZrO_2 에 M_2O_3 ($M=Sc, Y, Yb, La, Sm$)를 주입한 계에 관한 X-선 연구는 M^{3+} 이온의 반경의 증가함에 따라 격자 상수가 커지고, 동일한 M^{3+} 이온의 농도 증가에 따라 역시 격자상수가 커지며 완전한 고용체를 형성함을 밝혔다.³⁰ 그러나 8mol% 이상의 TDT 계에서는 격자상수값이 선형적으로 감소하지 않고 완만한 곡선을 이루면서 감소하며 Tm_2O_3

의 피이크중 가장 강도가 큰 (002) 피이크가 $2\theta = 29.460^\circ$ 부근에서 나타나는 것으로 보아 완전히 고용체가 형성되지 않은 것으로 사료된다. 또한 8mol% 이상의 TDT 계에서는 Th^{4+} 이온과 치환된 Tm 양을 정확히 예측할 수 없게 되나, (002) 피이크와 ThO_2 (111) 피이크의 상대적 강도를 8mol%, 10mol% 및 15mol% TDT에 대해 비교하면 약 7, 8, 17로 나타나므로, 과량의 Tm_2O_3 중 일부가 ThO_2 에 녹아들어감을 정성적으로 예상할 수 있다. 즉 최대의 오차를 생각해서 상대적 강도를 비교하면 완전한 고용체를 이루는 5mol% TDT와 고용체를 이루지 못한 8mol% TDT 간의 Tm_2O_3 (002) 피이크의 상대적 강도차는 7이다. 또한 이러한 현상을 15mol% TDT까지 외삽하여 해석하면 10mol% TDT 계의 상대적 강도는 9.3, 15mol% TDT는 23.3이어야 하나 관측된 값보다 크다. 그러므로 8mol% 이상 TDT 계에서는 과량의 Tm_2O_3 중 일부가 ThO_2 격자에 녹아들어가서 Tm_2O_3 의 (002) 피이크 세기를 감소시킨 것으로 판단된다. 본 실험에서는 결국 고용체를 형성하는 정확한 mol%를 알아낼 수 없게 되며 단지 8mol% 이상의 Tm_2O_3 가 포함되었을 경우 완전한 고용체 형성이 불가능하다는 사실을 명백히 할 수 있다. 이것은 실험 부분에서 언급한 바와같이 문헌치(1, 250°C; 20mol%, 1,700°C; 36mol%)와는 상당한 차이가 있으며, 1,250°C에서 200시간을 열 처리한 후에도 유리된 Tm_2O_3 의 흔적을 X-선 회절에 남긴다.

Tien과 Subbarao³¹는 CSZ 계의 고용체 형성 여부와 가능한 결합구조 규명을 위해 X-선 강도 분석을 수행하였다. CSZ 계의 결합구조를 모든 양이온이 양이온의 격자자리에 무질서하게 위치해 있고 상응하는 산소공위를 생성하거나 파잉의 양이온이 1/2, 1/2, 1/2의 틈새에 위치하고 음이온 자리가 완전히 차있는 두가지 경우로 나누어서 각각에 대한 R 값을 구한 결과 공위는 0.062, 틈새형은 0.112를 얻었다. R 값이 작을수록 구조 분석이 잘 된 것으로 CSZ는 산소공위를 포함하는 결합구조를 가진 것으로 결론지었다. 그러나 이들의 두모델중 틈새형은 지르코니아계 뿐만 아니라 토리아계에서도 적합하지 않

Table 2. Nelson-Riley-fitted lattice parameters of TDT and YDT systems (ref. 19)

mol% of dopant	TDT		YDT
	d_{obs} (Å)	d (Å)	d (Å)
1	5.597	—	—
3	5.597	—	—
5	5.592	5.593	5.585
8	5.589	—	—
10	5.588	5.591	5.572
15	5.588	5.586	5.567

Table 3. Residual factor of intensity analysis for TDT systems

Tm ₂ O ₃ mol%	Residual factor
1	0.0389
3	0.0430
5	0.0924
8	0.1083
10	0.0776
12	0.1293

음이 Subbarao 등의 밀도 비교로 밝혀져 있다. 그러므로 TDT 계에서도 역시 산소공위 모델을 가능한 결정구조로 선정하여 불순물로 주입된 Tm³⁺은 모두 Th⁴⁺ 자리를 차지하고 1mol의 Tm₂O₃에 대해 1mol의 산소공위가 생성되는 것으로 가정하여 X-선 강도 분석을 하였다.

Table 3의 R 값은 대체로 0.2 이내를 가져서 근본적인 구조 분석이 합당함을 보여 주고 있으나 mol%가 증가함에 따라 점차적으로 R 값이 커지는 현상은 합당한 구조로부터 벗어 난다는 의미이므로, 15mol% TDT 계에서는 완전한 고용체를 형성하지 못한 잔류분의 Tm₂O₃가 상당량 있을 것으로 예상된다.

본 연구는 1987년도 문교부 기초과학 육성 연구비의 지원에 의하여 이루어 진바, 이에 감사한다.

인 용 문 헌

- N. S. Choudhuri and J. S. Patterson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 90 (1974).
- I. Bransky and N. M. Tallan, *ibid.*, **53**, 625 (1970).
- N. M. Tallan and I. Bransky, I. Bransky, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 345 (1971).
- B. W. Veal and D. J. Lam, *Phys. Rev. B.*, **10**, 4902 (1974).
- E. C. Subbarao, P. H. Sutter, and J. Hrizo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 443 (1965).
- J. E. Bauerle, *J. Chem. Phys.*, **45**, 4162(1966).
- A. K. Mehrotra, H. S. Maiti, and E. C. Subbarao, *Mater. Res. Bull.*, **8**, 899 (1973).
- M. F. Lasker and R. A. Rapp, *Z. Phys. Chem. N.F.*, 198 (1966).
- E. A. Colbourn and W. C. Mackrodt, *J. Nucl. Mater.*, **118**, 50 (1983).
- G. Brauer and H. Gradinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 209 (1954).
- J. M. Wimmer, L. R. Bidwell, and N. M. Tallan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 198 (1967).
- T. H. Etsell and S. N. Flengas, *Chem. Rev.*, **70**, 339 (1970).
- K. A. Gingerich, U. S. At. Energy Comm., TID-1488 (1961), in ref. 12.
- J. M. Pope and K. C. Radford, *J. Nucl. Mater.*, **52**, 241 (1974).
- M. Ugajin, T. Shiratori, and K. Shiba, *ibid.*, **116**, 172 (1983).
- R. J. Cava, R. S. Roth, and D. B. Minor, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 64 (1981).
- J. Jung and R. Ziegler, *Ger. Offen.*, 2, 350, 364-6, 1975.
- C. Kawashima, S. Saito, and O. Fukunaga, *J. Ceram. Assoc. Jpn.*, **71**, 49 (1963).
- K. H. Hellwege Ed., "Landolt-Börnstein", vol. 7, p157, Spring-Verlag Berlin (1975).
- J. S. Choi, K. H. Kim, and W. Y. Chung, *J. Phys. Chem. Solids*, **47**, 117 (1986).
- G. H. Stout and L. H. Jensen, "X-ray Structure Determination Guide", pp. 437~439, Macmillan Co N. Y., 1968.
- J. B. Nelson and D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **57**, 160 (1945).
- Ref. 21, Ch. 7, 8.
- A. R. West, "Solid State Chemistry and Its Applications", p. 136, John Wiley and Sons, N. Y., 1984.
- M. J. Buerger, "Crystal-Structure Analysis", pp. 195~202, Wiley, N. Y., 1960.
- B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", 2nd., Ed., Addison-Weseley Pub. Co., 1978; in ref. 24, p 164.
- J. L. Richarrds, "PASCAL", Academic Press, N. Y., 1983.
- E. B. Koffman, "Turbo Pascal A Problem-Solving Approach", Addison-Wesley Pub. Co. Inc., 1986.
- S. Wood, "Using Turbo Pascal Version 3.0", Osborn McGraw-Hill Berkeley, California, 1976.
- D. W. Strickler and W. G. Carlson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 122 (1964).
- T. Y. Tien and E. C. Subbarao, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1041 (1963).