

$(\text{ZrO}_2)_x-(\text{Tm}_2\text{O}_3)_y$ 계의 전기전도도

趙銀暎 · 鄭元陽* · 金奎弘† · 趙勝九 · 崔在時

*강원대학교 자연대학 화학과

연세대학교 이과대학 화학과

(1987. 9. 14 접수)

Electrical Conductivity of $(\text{ZrO}_2)_x-(\text{Tm}_2\text{O}_3)_y$ System

Eun Kyung Cho, Won Yang Chung*, Keu Hong Kim†, Seung Koo Cho, and
Jae Shi Choi

*Department of Chemistry, Kangwon National University, Choonchun 200, Korea

Department of Chemistry, Yonsei University Seoul 120, Korea

(Received September 14, 1987)

요 약. ZrO_2 가 1, 3 및 5mol%로 각각 도프된 $(\text{ZrO}_2)_x-(\text{Tm}_2\text{O}_3)_y$ 계의 전기전도도가 600~1,100°C 및 10^{-5} ~ 2×10^{-1} atm의 산소분압하에서 연구되었다. 전기전도도를 온도의 함수로 도식한 결과, $\log \sigma$ vs. $1/T$ 의 기울기로 부터 구한 활성화에너지의 평균치는 1.51eV이다. 전기전도도의 산소분압의 의존성은 두 온도 영역에서 각각 다르며 고온영역에서 $\sigma \propto \text{Po}_2^{1/5.3}$, 저온 영역에서 $\sigma \propto \text{Po}_2^{1/10.7}$ 이다. 전기전도도의 온도 및 산소분압의 의존성으로부터 고온영역에서 $(\text{ZrO}_2)_x-(\text{Tm}_2\text{O}_3)_y$ 계의 결함이 V_{Tm}'' 이며, electron hole이 전하운반체로 제안되었다. 저온영역에서는 이온과 hole이 전하운반체인 mixed conduction이 가능할 것으로 사료된다.

ABSTRACT. Electrical conductivities of $(\text{ZrO}_2)_x-(\text{Tm}_2\text{O}_3)_y$ systems containing 1, 3 and 5mol% of ZrO_2 have been measured as a function of temperature and of oxygen partial pressure at temperatures from 600 to 1,100°C and oxygen partial pressures from 10^{-5} to 2×10^{-1} atm. Plots of \log conductivity vs. $1/T$ are found to be linear and average activation energy is 1.51 eV. The electrical conductivity dependences on Po_2 are different at two temperature regions, indicating $\sigma \propto \text{Po}_2^{1/5.3}$ and $\sigma \propto \text{Po}_2^{1/10.7}$ at high- and low-temperature regions, respectively. The defect of $(\text{ZrO}_2)_x-(\text{Tm}_2\text{O}_3)_y$ system is V_{Tm}'' and an electron hole is suggested as a carrier at high temperature region. At low temperature region, a mixed ionic and hole conduction is reasonable.

서 론

Tm은 희토류원소이며 유일한 산화물인 Tm_2O_3 는 2,350°C 이하에서 C-형의 구조로, 그 이상의 온도에서 H-형으로 변한다고 보고되었다.^{1,2} C-형은 각각의 금속원자가 여섯개의 산소원자에 의해 둘러싸인 형석형 구조를 갖으며 H-형은 Hexagonal 구조인 것으로 믿어지고 있다.

Zr은 온도구간에 따라 monoclinic, tetragonal 및 cubic의 구조를 갖는다. 1,100°C까지는 monoclinic, 1,100~2,200°C에서는 tetragonal 구조를 가지며³ 2,200°C 이상에서는 입방형석형 구조로 보고되어져 있다.⁴ Tm oxide film에 대한 연구에서 Zdanowics⁵ 등은 전도메카니즘이 space-charge-limited current로서, 전도도가 field에 큰 영향을 받는다고 보고하였다. Samsonov⁶ 등

은 Tm_2O_3 thin film에 대한 emf의 측정을 통하여 Tm_2O_3 의 전기전도 메카니즘이 hole-type임을 규명하였다. Lal⁷ 등은 다결정 상태의 Tm_2O_3 에 대한 전기전도메카니즘이 400K에서는 hopping, 그 이상의 온도에서는 small polaron으로 제안된바 있으며⁷ dielectric constant가 500K까지는 서서히 증가하고 그 이상의 온도에서는 매우 빠르게 증가된다. Tm_2O_3 의 p-n 전이가 Wilbert^{8,9} 등에 의하여 제안되었고 hole과 ion이 전하이동체로서 보고되었다.

Choi¹⁰ 등은 400~1,000°C의 온도범위와 10^{-6} ~ 10^{-1} atm의 산소압력 범위에서 Tm_2O_3 의 전기전도도를 측정하여 600°C에서 전이점이 나타나며 고온영역에서는 $n=5.3$, 저온영역 $n=6.3$ 으로서 Tm_2O_3 의 결합을 V_{Tm}'' 와 O_i' 로 제안하였다.

본 연구는 Tm_2O_3 에 ZrO_2 를 1, 3 및 5mol%로 도프시킨 $(ZrO_2)_x-(Tm_2O_3)_y$ solid solution계의 전기전도도를 산소압력과 온도의 함수로 측정함으로써 이계의 전기전도 메카니즘을 규명하고자 한다.

실 험

시료제조. 분광학적 순도의 Tm_2O_3 (Aldrich Co., 99.999%)와 ZrO_2 (Aldrich Co., 99.999%) 분말들을 800°C에서 6시간동안 소성시켜 H_2O 와 CO_2 등을 완전히 제거한 각 시료를 정확히 평량하였다. 이 시료들을 마노막자사발에서 여러시간동안 분쇄시키며 혼합시킨후 진공하에서 10tons/cm²의 압력을 가하여 직경 1.2cm, 두께 0.2cm 정도의 pellet으로 만들었다. 이 pellet을 1,800°C에서 10시간동안 가열하여 sintering하고 다시 1,200°C에서 48시간 annealing한후 상온으로 급냉하였다. Tm_2O_3 의 spectrographic trace analysis의 결과는 Si, Al, 및 Fe가 각각 0.5~2.0 ppm이었다. 고용체의 형성은 X-선회절분석으로 확인하고 1.1cm×0.5cm×0.2cm의 직육면체로 만든 다음 표면을 polishing한후 drill을 사용하여 네개의 구멍을 일정한 간격으로 파낸후 $(NH_4)_2S_2O_8$ 으로 표면처리한후 증류수로 씻어서 건조하였다.

전기전도도 측정. 전기전도도의 측정은 4단 자법¹¹을 사용하였으며 측정방법 및 측정기기들은 이미 보고된 연구논문에 기술된 바와 같다^{12~19}. 본 연구에서 시료의 probe 간의 전위차는 0.1~1.6V이며 전류는 10^{-10} ~ 10^{-5} A로 유지되었다. 시료들은 4-probe에 접촉하기 전에 묶은 질산 등으로 식각하고 증류수로 세척한 다음 백금선의 끝을 뾰족하게 갈아서 시료표면의 4개의 구멍에 접촉시키고 접촉저항을 일괄하여 보정하였다. 전기전도도 측정은 30~40°C간격으로 반복 측정하였으며 측정된 온도 및 산소분압 영역에서 knudsen 효과는 고려하지 않았다.

결과 및 고찰

전기전도도의 온도의존성. 일반적으로 결정형 반도체에서 전기전도도, σ 의 온도의존성은 다음과 같은 식으로 표현된다.

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

식(1)의 양변에 대수를 취하여 정리하면 다음과 같다.

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - \frac{E_a}{2.303 RT} \quad (2)$$

식(2)에서 $\log \sigma$ 를 $1/T$ 에 대하여 도시하면 전기전도도의 온도의존성을 알 수 있고 기울기로부터 활성화에너지를 계산할 수 있다. 1 mol%, 3 mol% 및 5 mol% 도프된 $(ZrO_2)_x-(Tm_2O_3)_y$ 계에서 전기전도도의 온도의존성은 Fig. 1~3에

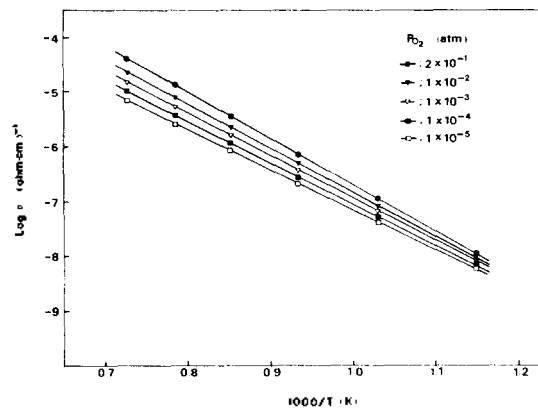


Fig. 1. Conductivity isobars for 1mol% ZrO_2 - Tm_2O_3 system under various oxygen partial pressures.

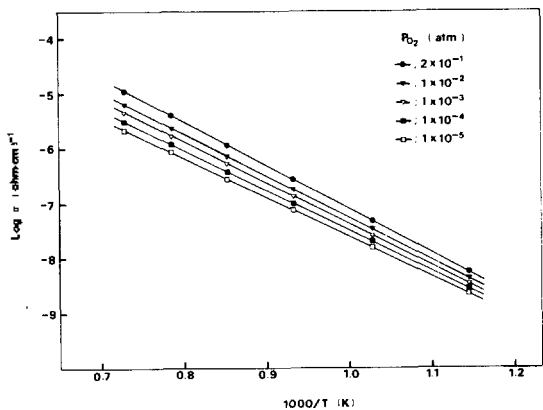


Fig. 2. Conductivity isobars for 3mol% $ZrO_2-Tm_2O_3$ system under various oxygen partial pressures.

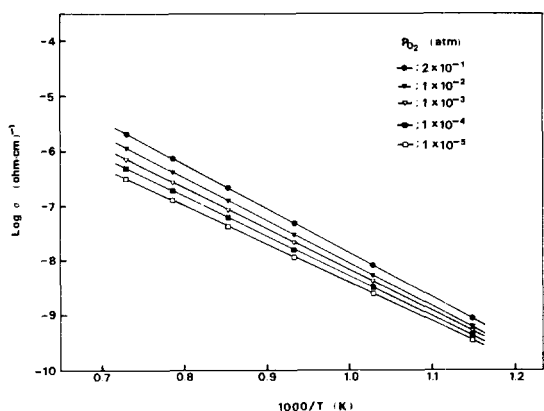


Fig. 3. Conductivity isobars for 5mol% $ZrO_2-Tm_2O_3$ system under various oxygen partial pressures.

Table 1. Activation Energies

dopant P_{O_2} (atm)	1mol%	3mol%	5mol%
2×10^{-1}	1.58	1.59	1.59
10^{-2}	1.52	1.49	1.56
10^{-3}	1.49	1.49	1.49
10^{-4}	1.47	1.48	1.46
10^{-5}	1.45	1.43	1.43

서 보는바와 같다. Fig.1~3의 $\log \sigma$ vs. $1/T$ 기울기로 부터 구한 활성화에너지의 평균값은 1.51 eV로서 Wilbert^{8,9} 등의 1.65 eV 보다 작다. 그러나 Choi¹⁰ 등의 값보다는 크다. 각각의 산소 분압에 대한 활성화에너지 값들을 Table 1에 수

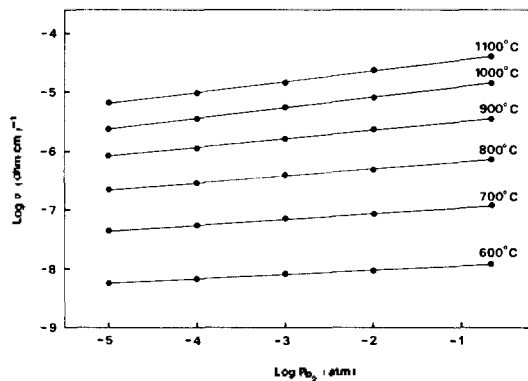


Fig. 4. Conductivity isotherms for 1mol% $ZrO_2-Tm_2O_3$ system at various temperatures.

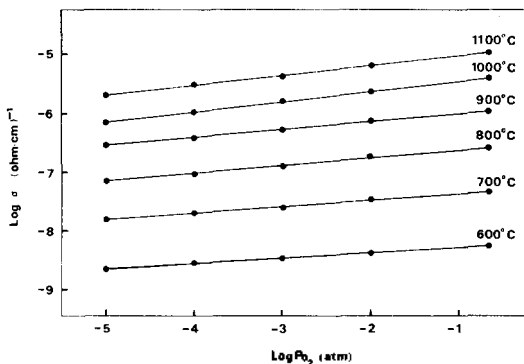


Fig. 5. Conductivity isotherms for 3mol% $ZrO_2-Tm_2O_3$ system at various temperatures.

록하였다.

전기전도도의 산소분압의존성, 결정성 금속산화물 반도체에서 산소압력의존성에 대한 식은 다음과 같이 표현된다.

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

식 (3)의 양변에 대수를 취하면 다음과 같다.

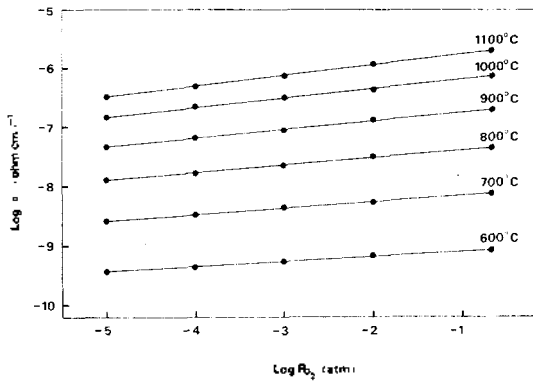
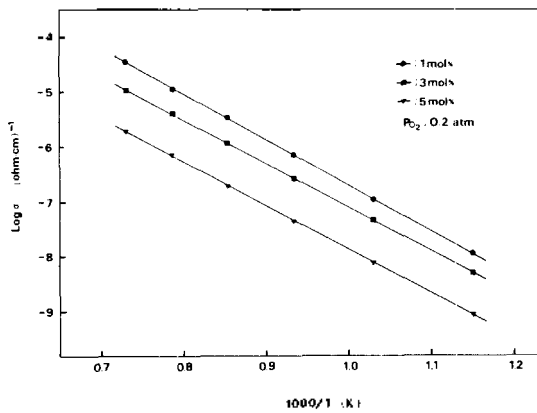
$$\log \sigma = \log K(T) + \frac{1}{n} \log P_{O_2} \quad (4)$$

$\log \sigma$ 를 $\log P_{O_2}$ 에 대하여 도시하면 그 기울기로 부터 산소압력 의존성을 나타내는 $1/n$ 값을 구할수 있다.

Fig.4~6은 각각 계에 대해서 $\log \sigma$ 를 $\log P_{O_2}$ 에 대하여 도시한 것이다. 실험결과로부터 고온영역(900°C 이상)에서는 산소압력이 증가함에

Table 2. 1/n Values

dopant Temp. (°C)	1mol%	3mol%	5mol%
1,100	1/5.3	1/5.3	1/5.3
1,000	1/5.3	1/5.4	1/5.3
900	1/6.7	1/7.3	1/6.7
800	1/8.0	1/7.7	—
700	1/10.0	1/9.5	1/8.9
600	1/13.3	1/10.7	1/10.7

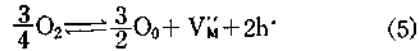
Fig. 6. Conductivity isotherms for 5mol% ZrO-Tm₂O₃ system at various temperatures.Fig. 7. Conductivity isobars for 1, 3, and 5mol% ZrO₂-Tm₂O₃ systems.

따라 전기전도도가 증가하는 *p*형 반도체성을 나타내고 1/n 값이 $\frac{1}{5.3}$ 임을 알았으나 저온영역에서는 전기전도도의 산소압력의존성이 상당히 작아지는 경향을 나타내고 있다. Table 2에 1mol%, 3mol% 및 5mol% 도프된 (ZrO₂)_x-(Tm₂O₃)_y 계

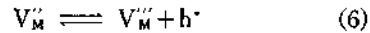
의 산소압력의존도, $\frac{1}{n}$ 값을 수록하였다.

ZrO₂의 양이 증가할수록 전기전도도는 감소하였으며 대기압하에서 각각의 mol% 도프된 (ZrO₂)_x-(Tm₂O₃)_y 계의 온도변화에 따르는 전기전도도를 Fig. 7에 도시하였다.

본 실험결과에 의하면 고온영역에서 산소압력이 증가함에 따라 전기전도도가 증가하는 *p*형 반도체성을 나타낸다. *p*형 반도체의 결합구조는 크게 금속공위와 산소틈새형으로 구분할 수 있다. 두 종류의 결합구조중 이온화된 금속공위가 주된 결합구조일때 결합생성반응을 다음과 같이 쓸 수 있다.



식(5)에서 O₀는 격자산소이고 h*은 electron hole 이다. 생성된 V_M''은 V_M'''으로 반응하고 h*을 생성한다.



결합들의 수가 작아서 결합의 상호작용을 무시할 경우 식(5)와 식(6)에 질량작용의 법칙을 적용하면 다음과 같다.

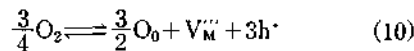
$$K_1 = [V_M''][h^*]^2 / P_{O_2}^{3/4} \quad (7)$$

$$K_2 = [V_M'''] [h^*]^2 / [V_M''] \quad (8)$$

여기서 전기 중성화 조건을 적용하며 electron hole의 농도는 식(9)에 주어진 것과 같다.

$$[h^*] = 2[V_M''] + 3[V_M'''] \quad (9)$$

식(9)에서 [V_M'''] ≫ [V_M'']이면 [h*] = 3[V_M''']이 된다. 따라서 금속공위(V_M''')의 형성은 다음 반응으로 표시된다.



식(10)에 질량 작용의 법칙을 적용시키면 평형상수는 다음과 같다.

$$K = [V_M'''] [h^*]^3 / P_{O_2}^{3/4} = \frac{1}{3} [h^*]^4 / P_{O_2}^{3/4} \quad (11)$$

이 식을 [h*]에 대해 정리하면 다음과 같다.

$$[h^*] = K' P_{O_2}^{3/16} \quad (12)$$

식(12)에 의하면 $\sigma \propto \text{Po}_2^{3/16}$, 즉 $\sigma \propto \text{Po}_2^{1/5.3}$ 이다. 실험결과에서 고온영역의 경우 $\sigma \propto \text{Po}_2^{1/5.3}$ 은 식(12)를 만족한다. 따라서 1, 3 및 5mol%가 도프된 $(\text{ZrO}_2)_x-(\text{Tm}_2\text{O}_3)_y$ 계의 결합구조는 금속공위임을 알 수 있고 가장 적합한 결합생성 반응은 다음과 같다.

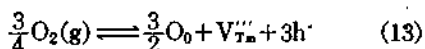
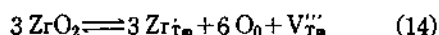


Fig. 7에서 알 수 있듯이 도프된 ZrO_2 의 양이 증가할수록 전기전도도의 값은 감소하였다. ZrO_2 가 Tm_2O_3 에 도프되어 V_{Tm}'' 을 만들어내는 결합생성 반응은 다음과 같이 쓸수 있다.



식(14)에서 ZrO_2 가 도프되면 V_{Tm}'' 을 생성하게 되고, 식(13)에서 V_{Tm}'' 의 농도가 증가하여 역반응이 일어나게 되면 hole의 농도는 감소하게 된다. 따라서 Tm_2O_3 에 ZrO_2 를 첨가하면 hole의 농도가 감소하게 되며 ZrO_2 의 양이 증가할수록 전기전도도는 감소한다. 이상과 같은 해석은 순수한 Tm_2O_3 에 관하여 보고된 Wilbert^{8,9} 및 Choi¹⁰ 등의 결과와 잘 일치된다.

$(\text{ZrO}_2)_x-(\text{Tm}_2\text{O}_3)_y$ 에서 특이한 것은 저온영역에서 산소압력의존도가 현저하게 줄어든다는 사실이다. Eyring²¹ 등은 lanthanide oxide들이 400°C에서도 산소의 이동도가 크다고 보고하였으며 Berard^{22,23} 등은 음이온 격자들이 cubic 구조에서 네개의 <111> 방향을 따라 서로 교차되지 않겠끔 위치하고 있어서 ion이 이동할 수 있는 open channel이 생긴다고 보고하였다. 또한 Choi¹⁰ 등은 600°C 이하에서의 결합구조를 O_i' 라고 보고하였다. 이들의 연구결과에 근거를 둔다면 저온영역에서는 Tm_2O_3 에 ZrO_2 를 도프시켰을 경우 상당수의 틈새 산소이온이 V_{Tm}'' 와 공존하게 되며 전기전도에 이온의 기여도가 순수한 Tm_2O_3 보다 훨씬 크다고 해석할 수 있다.

본 연구는 1986년도 한국과학재단의 연구비 지원으로 수행된 바 이에 감사한다.

인 용 문 헌

1. M. Foxe and J. P. Traverse, *Rev. Int. Hautes*

- Temper. Refract.*, 3, 429 (1966).
2. I. Warshaw and R. Roy, *J. Phys. Chem.*, 65, 2048 (1961).
 3. P. Kofstad and D. J. Ruzicka, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 181 (1963).
 4. G. M. Wolten, *J. Am. Cer. Soc.*, 46, 418 (1963).
 5. T. Zdanowicz, B. Jankowski and L. Zdanowicz, *Acta Phys. Pol.*, A 72(2), 151~7 (1980).
 6. G. V. Samsonov, I. Y. Gilman and A. F. Andreeva., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 10(9), 1645~8 (1974).
 7. H. B. Lal and A. Kumar, *Proc. Nucl. Phys. Solid State Phys. Symp.*, 18, 121~3 (1975).
 8. Y. Wilbert, N. Dherbomez and H. Breuil, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. C*, 280(7), 467~7 (1975).
 9. H. Breuil, N. Dherbomez and Y. Wilbert, *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, 277(18), 871~3 (1973).
 10. J. S. Choi, K. H. Kim, and W. Y. Chung, *J. Phys. Chem. Solids*, 47, 117 (1986).
 11. L. B. Valdes, *Proc. IRE*, 42, 420 (1954).
 12. J. S. Choi, Y. H. Kang and K. H. Kim, *J. Phys. Chem.*, 81, 2208 (1977).
 13. K. H. Kim, H. S. Han, and J. S. Choi, *J. Phys. Chem.*, 83, 1286 (1979).
 14. K. H. Kim, E. J. Oh and J. S. Choi, *J. Phys. Chem. Solids*, 45, 1265 (1984).
 15. K. H. Kim, H. J. Won and J. S. Choi, *J. Phys. Chem. Solids*, 45, 1259 (1984).
 16. K. H. Kim, S. H. Lee and J. S. Choi, *J. Phys. Chem. Solids*, 46, 331 (1985).
 17. K. H. Kim, K. H. Yoon, and J. S. Choi, *J. Phys. Chem. Solids*, 46, 1061 (1985).
 18. K. H. Kim, J. H. Jun and J. S. Choi, *J. Phys. Chem. Solids*, 46, 1173 (1985).
 19. H. J. Won, S. H. Park, K. H. Kim, and J. S. Choi, *J. Phys. Chem. Solids*, 48, 383 (1987).
 20. L. Eyring and B. Holmberg, "Nonstoichiometric Compounds", R. Ward Ed., *Am. Chem. Soc.*, Washington D. C., p. 46, 1963.
 21. M. F. Berard, D. D. Wirkus and D. R. Wilder, *J. Am. Cer. Soc.*, 51, 643 (1968).
 22. M. F. Berard and D. R. Wilder, *J. Am. Cer. Soc.*, 52, 85 (1969).