

## 알칼리 및 염소 이온이 지르코늄 플루오르화물 유리의 전기전도에 미치는 영향

한택상·박순자\*·조운조·정기호\*\*·최삼삼

한국과학기술연구원 응용물리전자연구부

\*서울대학교 무기재료공학과

\*\*육군사관학교 화학과

(1989년 5월 10일 접수)

---

### Effects of Alkali and Chloride ions on the Electric Conduction of ZrF<sub>4</sub>-Based Heavy Metal Fluoride Glasses

Taek-Sang Hahn, Soon-Ja Park\*, Woon-Jo Cho, Ki-Ho Chung\*\* and Sang-Sam Choi

Applied Physics and Electronics Division, Korea Institute of Science and Technology

\*Dept. of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University

\*\*Dept. of Chemistry, Korea Military Academy

(Received May 10, 1989)

#### 요 약

지르코늄 플루오르화물 유리를 제조하여 알칼리금속 이온과 염소이온이 이 유리의 전기전도도에 미치는 영향을 교류 복합 impedance 법으로 조사하였다. 지르코늄 플루오르화물 유리의 온도에 따른 전기전도도는 Arrhenius 식에 잘 따르고 있으며, 플루오르화물 유리 중의 나트륨 함량이 15 mole%에 이를 때 까지 전도도는 감소하고, 혼합 알칼리를 첨가시킨 경우에는 산화물 유리에서의 마찬가지로 전기전도도가 최소로 되는 혼합 알칼리 효과를 관찰할 수 있었다. 또 플루오르 대신 염소를 치환하면 전기전도도가 감소하였다.

#### ABSTRACT

Electrical properties of ZrF<sub>4</sub>-based heavy metal fluoride glasses were measured by the ac complex impedance method. The effects of alkali and chloride ions addition into fluoro zirconate glasses on the electrical conductivity were examined. The electrical conductivities of fluoride glasses show Arrhenian behavior in the temperature range of the experiment and were decreased by the addition of sodium fluoride up to 15 mole%. Mixed alkali substitution resulted in conductivity minimum at intermediate composition which is commonly observed as 'mixed alkali effect' in alkali oxide glasses. Chloride ion substituted for fluoride ion was found to lower the conductivity.

#### 1. 서 론

ZrF<sub>4</sub>를 주성분으로 하는 플루오르화물 유리는 1974년에 불란서의 M. Poulin 등에 의해 최초로 발견되었다<sup>1)</sup>

이 유리가 처음으로 발견된 것은 우연한 일이었으나,  $ZrF_4$ - $BaF_2$ - $NaF$  계 등에 대한 연구가 체계적으로 이루어지면서 안정한 유리 조성이 알려지게 되어,  $ZrF_4$  및  $HfF_4$  를 기본 성분으로 하고 알칼리토금속, 희토류금속의 플루오르화물을 2차성분으로 가지는 플루오르화물 유리에 대한 연구에 많은 진전을 보고 있다. 이러한 중금속 플루오르화물 유리는 결정화 (devitrification) 경향이 크고, 기계적 특성이 다소 불량하다는 등의 단점이 있으나 적외선 영역에서의 광투과특성이 우수하기 때문에 초저손실의 광도파로(waveguide) 제조를 위한 새로운 광학재료로 이용될 전망이 아주 밝다.

중금속 플루오르화물 유리의 전기적 특성에 관하여는 1978년 이후부터 관심을 가지기 시작하여 다성분계 플루오르화물유리에서의 전기전도 기구가 밝혀지기 시작하였다. D. Leroy 등은 Tubandt method 를 사용하여 중금속 플루오르화물 유리에서의 전기전도가  $F^-$  이온에 의존하고 있음을 보고하였고<sup>2)</sup>, 그후 Ravaine 과 Leroy 는 e. m. f. method, Tubandt method, blocking electrode method 등을 사용한 정성 및 정량적인 측정결과  $F^-$  이온이 이 유리의 주된 carrier임을 확인하였다<sup>3)</sup>.

본 연구에서는  $ZrF_4$ -유리의 전기전도에 미치는  $F^-$  및 기타 이온의 영향을 조사하기 위하여 교류 복합 impedance 법을 사용하여  $ZrF_4$  - $BaF_2$  - $LaF_3$  - $AlF_3$  (ZBLA)의 4성분을 기본조성으로 하는 플루오르화물 유리의 전기전도도를 측정하고, ZBLA에 첨가되는 알칼리 금속이온의 함량이 전기전도도에 미치는 영향, 혼합 알칼리 금속의 효과 및  $Cl^-$  이온의 치환효과 등을 조사하였다.

## 2. 실험방법

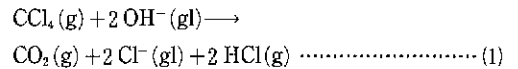
### 2.1. 시편제조

중금속 플루오르화물 유리 제조를 위한 원료로는 99.9%의  $ZrO_2$ ,  $BaO$ ,  $La_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $NaF$ ,  $LiF$  등을 사용하였다(일본 Rare Metallic Co. 제품). 플루오르화물 유리는 처음부터 금속 플루오르화물 원료를 용융하여 제조할 수도 있으나, 주성분인  $ZrF_4$ 는 흡습성이 강하고 산화물에 비하여 가격이 비싸기 때문에 본 연구에서는 산화물 원료를  $NH_4F \cdot HF$ 와 반응시켜 플루오르화 과정을 거친 후 용융하는 방법으로 유리시편을 제조하였다. 유리 batch의 조성(mole%)은 58  $ZrF_4$ -33  $BaF_2$ -5  $LaF_3$ -4  $AlF_3$  (58 Z-33 B-5 L-4 A)를 기본으로 하여 여기에 NaF

및 LiF를 첨가하였으며, 각 시편의 명칭(ZBLA, ZBLA-CL1 등) 및 batch 조성은 Table 1에 요약한 바와 같다.

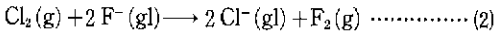
조성비에 따라 혼합한 유리 원료에 과량의  $NH_4F \cdot HF$ 를 가하여 350°C까지 10°C/min의 속도로 가열하고, 350°C에서 2시간 유지시켜 플루오르화 반응을 완결하였다<sup>4)</sup>. 플루오르화 반응이 끝난 시료를 질소 분위기에서 900°C로 가열하여 용융하고 900°C에서 30분간 유지시킨 후, 300°C로 예열된 brass mould에서 casting하여 직경 10 mm, 길이 90 mm 정도의 유리봉을 제조하였다. 이 유리봉을 절단하여 두께 2 mm 정도의 원판형 시편을 얻고, 원판의 양면을 연마하여 전극을 부착하였다. 전극으로는 두께 1  $\mu m$ 의 Al을 진공 증착하여 사용하였다.

염소이온을 치환한 시편은 용융하는 과정에서  $N_2$  대신  $N_2$ 와  $CCl_4$  증기의 혼합가스 ( $CCl_4$  함량 1.2%)를 용융로 상부로 부터 유입시켜 용융물과 표면 반응토록하여 제조하였다<sup>4)</sup>. 이 방법은 광학용 플루오르화물 유리 제조시 적외선 영역의 고유한 파장에서 큰 광흡수 손실을 가지는 -OH기를 제거하기 위하여 흔히 사용하는 방법으로 식(1) 및 (2)와 같이  $CCl_4$  증기는 유리중의 -OH를 제거시키는 한편, 열분해에 의해 생성된  $Cl_2$  기체가 유리중의  $F^-$ 와 치환 반응하는 것으로 보인다.



**Table 1.** Compositions of the Glass Samples (Z= $ZrF_4$ , B= $BaF_2$ , L= $LaF_3$ , A= $AlF_3$ , N= $NaF$ , Li= $LiF$ )

Sample	Composition(mol%)
ZBLA	58 Z-33 B-5 L-4 A (Primary Composition)
ZBLA-CL 1	58 Z-33 B-5 L-4 A ( $N_2 + CCl_4$ , 1l/min, 30 min)
ZBLA-CL 2	58 Z-33 B-5 L-4 A ( $N_2 + CCl_4$ , 2l/min, 30 min)
ZBLA-5 N	55.1 Z-33.3 B-4.8 L-3.8 A-5 N (Primary Composition +5% NaF)
ZBLA-10 N	52.2 Z-29.7 B-4.5 L-3.6 A-10 N (Primary Composition +10% NaF)
ZBLA-15 N	49.3 Z-29.1 B-4.3 L-3.4 A-15 N (Primary Composition +15% NaF)
ZBLA-20 N	46.4 Z-26.4 B-4.0 L-3.2 A-20 N (Primary Composition +20% NaF)
ZBLAN-5 Li	Substituted 5% LiF for NaF in ZBLA-20 N
ZBLAN-10 Li	Substituted 10% LiF for NaF in ZBLA-20 N
ZBLAN-15 Li	Substituted 15% LiF for NaF in ZBLA-20 N
ZBLAN-20 Li	Substituted 20% LiF for NaF in ZBLA-20 N



L. Boehm 등은  $\text{CCl}_4$  분위기로 제조한 시편에서  $\text{Cl}^-$  이온의 존재를 확인한 바 있다<sup>14)</sup>. 본 연구에서  $\text{Cl}^-$  이온의 치환 정도를 직접 측정하지는 못하였으나, 치환된  $\text{Cl}^-$ 의 양은 제거되는  $-\text{OH}$ 의 양과 비례한다는 가정하에 치환이 끝난 시료에 대하여 적외선 투과특성을 측정하고 이로 부터 얻어진  $-\text{OH}$ 의 흡수계수로 부터  $\text{Cl}^-$ 이온의 치환 정도를 간접적으로 추정하였다. 흡수계수( $\alpha$ )는 다음 식에 의하여 구할 수 있다.

$$\alpha = (1/x) \ln(T_0/T) \dots\dots\dots (3)$$

여기서  $x$ 는 시편의 두께(cm)이고,  $T_0$ 는 측정하고자 하는 파장 주위의 굴절에 의한 광손실만 일어나는 수평한 곡선영역(예를 들면 Fig. 8의  $3,700\text{ cm}^{-1}$  부근)에서의 투과율이며,  $T$ 는 고려하고자 하는 파장(wavenumber  $3,400\text{ cm}^{-1}$ )에서의 투과율이다.

2.2. 전기전도도 측정

요업체나 유리와같은 고저항체의 전기전도도를 측정하는 방법에는 교류 및 직류 전류를 사용한 2단자, 3단자, 4단자 및 다단자 측정방법 등이 있으며, 이들 방법은 각각 장단점이 있고 피측정체의 저항의 크기 및 도전특성에 따라 적용의 제한을 받는다<sup>15)</sup>. 본 실험에서는 시편 준비가

용이하고 전극에서 분극의 영향을 받지 않으며 ohmic contact 여부에 상관없이 시편의 d.c.저항값 측정이 가능한 교류 2단자법을 사용하여 저항을 측정하였다.

Fig.1은 본 실험에서 사용한 교류 복합 impedance 측정장치의 개략도다. Al로 coating 한 시편의 양면(전극)에 lead 선이 연결된 nickel 판을 접촉하고, 그 바깥 부분은 alumina 판으로 절연층을 형성시켜 clip 으로 고정하여 온도를 변화시키면서 측정하였다. 교류 impedance 측정은 Impedance Analyzer(Hewlett Packard Model 4192 A)를 사용하여 주파수 범위 5 Hz-13 MHz, 온도범위 160-285°C에서 측정하였으며, 측정기의 측정오차는 2% 미만이다.

교류 2 단자법에서는 복합 impedance( $Z^*$ )가 측정되는데 이것은 실수성분( $Z'$ )과 허수성분( $Z''$ )의 벡터 합으로 나타난다. 본 연구에 사용한 시료는 Fig. 2(a)에서 보는 바와 같은 등가회로를 가진다고 가정할 수 있다. 단일상의 유리이기 때문에 grain-boundary 등에 의한 영향은 없으며, 측정된 값은 bulk 저항과 전극 저항으로 이루어지고 이때의 복합 impedance는 capacitance 성분이 포함된 다음 식으로 표현된다.

$$Z^* = Z' - iZ'' \\ = \frac{R}{1 + (\omega CR)^2} - i \frac{\omega CR^2}{1 + (\omega CR)^2} \dots\dots\dots (4)$$

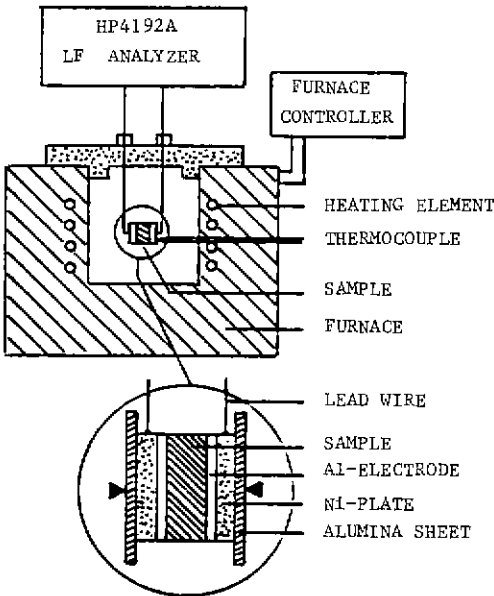


Fig.1. Schematic diagram of impedance measurement system.

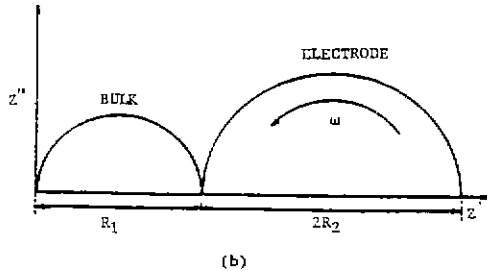
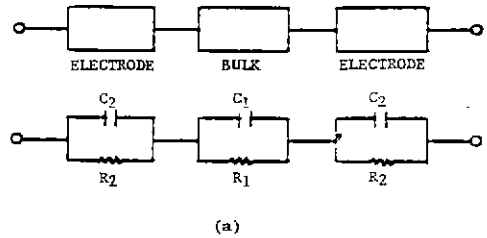


Fig.2. (a) Schematic diagram of simple equivalent circuit for a glass sample and (b) the corresponding complex impedance.

여기에서  $\omega (=2\pi f)$ 는 측정 주파수이고, C는 capacitance, R은 resistance이다. 측정된 impedance를 주파수에 따라 plot하면 Fig. 2(b)와 같은 2개의 반원을 얻을 수 있는데, bulk에 대한 반원과 실측이 만나는 점( $R_1$ )이 bulk glass의 직류 저항값이 된다<sup>16)</sup>.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 지르코늄 플루오르화물 유리의 전기적 특성

Fig. 3은 ZBLA 시편에 대한 교류 복합 impedance 측정 정도이다. 높은 주파수 영역에서 거의 완벽한 반원이 하나 나타나 실측과 약  $3.8 \times 10^5 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 에서 만나고 이어서 낮은 주파수 영역에서 새로운 원호가 시작되는 것을 볼 수 있다. Bulk glass가 균질의 단일 유리상만으로 존재한다면 bulk에 대한 impedance plot는 하나의 반원으로 나타나야 하므로, Fig. 3에서 첫번째 나타나는 뚜렷한 반원은 bulk glass에 대한 impedance임이 분명하고, 낮은 주파수 쪽에서 시작되는 원호는 전극에 의한 것임을 알 수 있다. 동일한 시료에 대해서 직류 4 단자법으로 실시한 별도의 실험에서 측정된 bulk의 비저항 값은  $3.74 \times 10^5 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 이었으며<sup>7)</sup>, 이 값은 Fig. 3의 결과와 잘 일치함을 확인하였다.

전기전도도의 온도 의존성은 Fig. 4에 보인 몇가지 시료에 대한 Arrhenius plot가 나타낸 바와 같이 측정 온도 범위(170~280°C)에서 Arrhenius 식( $\log \sigma = \log \sigma_0 - E_a / 2.303 RT$ )에 잘 따르고 있음을 알 수 있다. 이 식에서  $E_a$ 는 활성화에너지, R은 이상기체 상수, T는 절대온도, 그리고  $\sigma_0$ 는 pre-exponential 상수이다. Arrhenius plot로부터 최소 자승법에 의하여 계산한 활성화에너지( $E_a$ )와 200°C에서의 전기전도도( $\sigma_{200}$ )를 Table 2에 수록하였다.

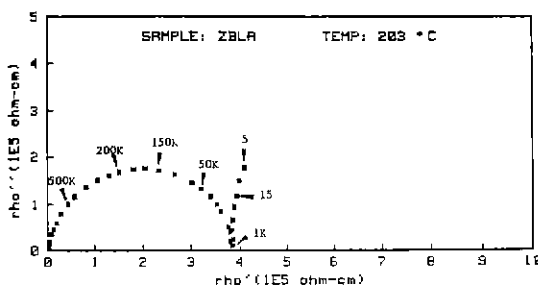


Fig.3. Complex plain plot of imaginary vs. real part of complex resistivity of ZBLA sample.

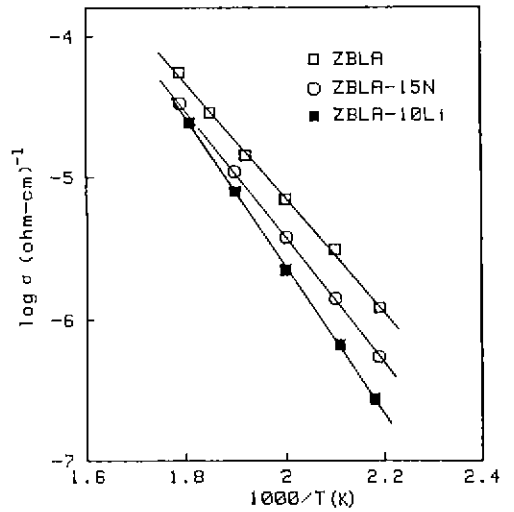


Fig.4. Arrhenius plots of electrical conductivity for several samples.

Table 2. Conductivities at 200°C ( $\sigma_{200}$ ) and Activation Energies for the Samples.

Sample	$\sigma_{200}$ (ohm · cm)	$E_a$ (Kcal/mol)
ZBLA	$2.34 \times 10^{-6}$	19.3
ZBLA-5 N	$1.73 \times 10^{-6}$	19.1
ZBLA-10 N	$1.29 \times 10^{-6}$	19.8
ZBLA-15 N	$1.12 \times 10^{-6}$	21.2
ZBLA-20 N	$1.26 \times 10^{-6}$	20.5
ZBLAN-5 Li	$7.59 \times 10^{-7}$	22.5
ZBLAN-10 Li	$5.87 \times 10^{-7}$	23.2
ZBLAN-15 Li	$6.61 \times 10^{-7}$	23.1
ZBLAN-20 Li	$1.46 \times 10^{-6}$	22.3
ZBLA-CL 1	$1.76 \times 10^{-6}$	19.5
ZBLA-CL 2	$1.08 \times 10^{-6}$	20.6

$\sigma_{200}$ 은 실험 온도 범위내의 특정온도에서의 비교 목적상 택한 외에 다른 의미는 없다. 대체로 기본조성인 ZBLA의 경우보다 Na가 포함된 알칼리 함유 유리(ZBLA-5N 등)의 경우에, 그리고 Na만 포함된 유리보다는 혼합 알칼리 함유 유리(ZBLAN-5Li 등)의 경우에 전기전도도가 낮고 활성화 에너지가 더 큼을 알 수 있다.

Fig. 5는 ZBLA 유리에 대한 실전도도(real conductivity,  $\sigma' = 1/\rho'$ )의 주파수 특성을 보여주고 있다. 각각의 경우 일정한 주파수 영역(183°C인 경우 10 Hz~10<sup>4</sup>Hz)에서 주파수 변화에 따라 전도도가 거의 직선적으로 변화하

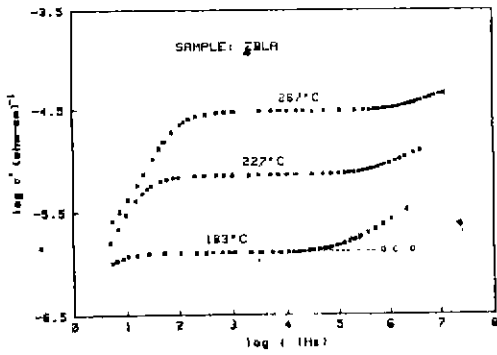


Fig. 5. Frequency dependence of real electrical conductivity at various temperatures for ZBLA sample.

다가 어느 주파수 이상이 되면 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있는데, 그림에 표시한 바와 같이 직선성을 벗어나기 직전의 값이 bulk의 직류 전도도에 해당한다<sup>9)</sup>.

한편 주파수가 감소하면 (267°C 및 277°C의 경우 100 Hz 이하, 183°C의 경우 10 Hz 이하), 전극에 의한 영향이 나타나기 시작하면서 저항이 증가하게 된다(Fig. 5 참조). 전극효과는 주로 저주파 영역에서의 분극 및 접촉저항에 의한 영향 때문인데<sup>8,17)</sup> 측정온도가 높아질수록 높은 주파수 쪽으로 치우치고 있다. Bulk 유리의 직류전도도 영역을 지나면 electric field relaxation<sup>9)</sup>이 일어나 주파수의 증가에 따라 전도도가 급격히 증가하는 것을 또한 볼 수 있다.

### 3.2. Na<sup>+</sup> 이온의 영향

지금까지의 연구에 의하면 지르코늄 플루오르화물 유리의 전기전도도는 F<sup>-</sup>이온에 기인한다고 알려져 있다<sup>3,10)</sup> 본 실험에서는 지르코늄 플루오르화물 유리에 알칼리 금속인 Na와 Li를 체계적으로 가했을 때 전기전도에 어떠한 영향이 미치는지를 조사하였다. 우선 ZBLA 기본조성에 NaF를 5%, 10%, 15%, 20%씩 단계적으로 가하여 만든 시편의 전기전도도를 측정하였다.

Fig. 6에 NaF의 함량에 따른  $\sigma_{200}$ 의 변화물 볼 수 있다. Na 함량증가에 따라 전도도는 거의 지수함수적으로 감소하여 15%에서 그 최소를 보이고 다시 증가하여 20%에서는 10%때와 거의 동일함을 알 수 있다. ZBLA-N에서 1가의 Na<sup>+</sup>의 함량이 증가할수록 상대적으로 4가 및 2가인 Zr<sup>4+</sup> 및 Ba<sup>2+</sup>이온의 수가 감소하고 결과적으로 F<sup>-</sup>의 총량이 감소하는 결과를 초래하게 된다(Table 3 참조). 이 유리에서 전기전도가 전적으로 F<sup>-</sup> carrier 이온에 의해

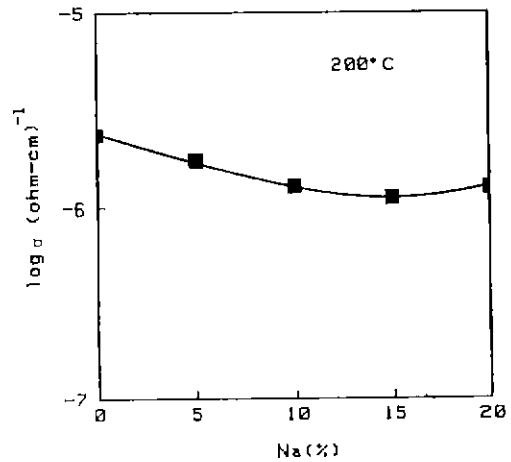


Fig. 6. Effect of Na addition to ZBLA on the conductivity.

Table 3. Calculated Molar Contents of Na<sup>+</sup> and F<sup>-</sup> in Batch of the ZBLA-Based Glasses.

Sample	Na <sup>+</sup> (mol)	F <sup>-</sup> (mol)	Na <sup>+</sup> /F <sup>-</sup>
ZBLA	0	325.0	0
ZBLA-5 N	5	317.8	0.016
ZBLA-10 N	10	302.5	0.033
ZBLA-15 N	15	293.5	0.057
ZBLA-20 N	20	280.0	0.071

서만 일어난다고 가정하면 Na<sup>+</sup>의 함량이 증가할수록 field strength가 큰 Na<sup>+</sup>는 F<sup>-</sup>와 쉽게 결합할 것이므로 carrier인 F<sup>-</sup>의 수는 더욱 감소하고 전도도 또한 계속해서 감소할 것이다<sup>18)</sup>. 그러나 Fig. 6에서와 같이 전도도는 15%까지는 감소하다가 다시 증가하는 경향을 보이고 있다. 불행하게도 NaF가 20%이상 포함된 유리는 조성 유리 형성 영역을 벗어나기 때문에 결정화가 쉽게 일어나 시편 제조가 불가능했지만, Na<sup>+</sup>도 carrier로서 작용한다고 가정하면 NaF 함량이 증가할수록 carrier Na<sup>+</sup>이온은 증가할 것이고, mobility가 큰 Na의 영향은 증대되어 전기전도도는 증가할 것이다. 한편 측정에 사용한 impedance 측정기의 기기오차가 2%미만이고 ac complex impedance 측정에서는 전극의 접촉 저항과 bulk의 저항이 별도로 측정되어 전극 접촉 상태에 따른 오차를 무시할 수 있다는 점을 감안한다면 NaF 20%이상에서 전기전도도 증가 추세는 확실한 것으로 보여진다.

전기전도도( $\sigma$ )는 carrier의 수( $n$ )와 전하( $q$ ), 그리고

mobility( $\mu$ )에 의해 결정된다.

$$\sigma = \sum_i n_i q \mu_i \dots\dots\dots (5)$$

본 실험에서 ZBLAN 유리의 전기전도는 적어도 2종 이상의 carrier에 의해서 일어나고 있다고 생각할 수 있다.  $F^-$ 는 유리내에서  $F_{str}^-$ 와  $F_{carr}^-$ 로 존재할 것이며,  $Na^+$ 가 첨가되면 유리는 치밀한 구조로 변화가 일어나고 다가(多價) 플루오르화물( $ZrF_4$ ,  $BaF_2$ )대신에 1가 플루오르화물( $NaF$ )이 상대적으로 늘어남에 따른  $F^-$ 의 감소 및  $Na$ 와의 결합으로 인해  $F^-$ 양이 감소하게 될 것이다.  $Na^+$ 함량이 점차로 증가하여 일정량 이상이 되면 상당량의  $Na_{carr}^+$ 가 생성되고,  $n_{Na^+} > n_{F^-}$ 라든  $\mu_{Na^+} \gg \mu_{F^-}$ 가 예상되기 때문에  $Na_{carr}^+$ 는 전기전도에 충분히 기여하여 Fig. 6과 같은 결과를 가져올 수 있으리라고 생각된다.

3.3. 혼합 알카리의 영향

Fig. 7은 ZBLA-20 N 조성에서 20 mol%의 NaF를 LiF로 점차적으로 치환한 경우의  $\sigma_{200}$ 과 Li의 양과의 관계를 나타낸 그림이다. 이 그림에서는 전도도가 Li의 양이 증가함에 따라 점차 감소하다가 최소점을 보인 후 다시 증가하는 것을 관찰할 수 있다. Fig. 7에서 볼 수 있는 최저 전도도는 산화물 유리에서의 혼합 알카리 효과<sup>11,12)</sup>와 동일하다. 단지 산화물 유리의 경우에는 조성에 따른 전기전도도의 차이가 3 order 정도 크게 나타나지만<sup>12)</sup>, 본 유리에서는 그 차이가 아주 미약하게 나타나는 점이 특이하다. 혼합 알카리 효과는 아직도 그 정확한

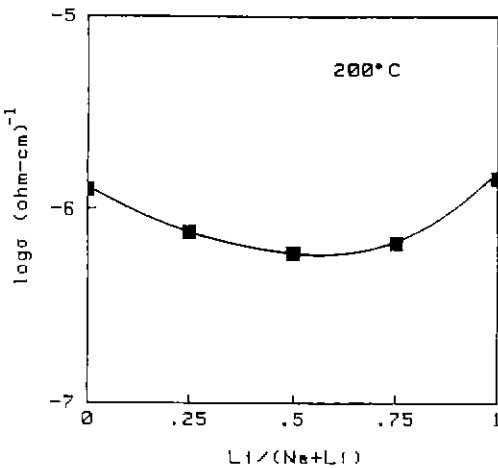


Fig.7. Effect of Li substitution for Na on the conductivity in ZBLA-N glass.

mechanism이 밝혀져 있지 않지만, 이는 산화물 유리에서와 같이 알카리금속 이온에 의한 전기전도가 일어남을 전제로 한다. 따라서, 혼합 알카리 효과가 나타나는 이 실험 결과로부터 이 유리의 전기전도는 알카리 금속 이온에 의한 영향이 있음을 알 수 있다.

3.4 Cl<sup>-</sup>이온의 영향

전기전도가  $F^-$  이온에 의존하고 있다고 알려진 플루오르화물 유리에서  $Cl^-$ 이온의 영향을 알아 보기 위하여 시편을 제조하는 과정에서  $F^-$ 대신  $Cl^-$ 이온을 일부 치환시켜 전기적 특성을 조사하였다. Fig. 8에 새가지 시편에 대한 적외선 투과 특성을 보였고, Fig. 9에는 각 시편의 온도에 따른 전기전도도 변화를 보였다. 시편 ZBLA는  $N_2$ 분위기에서 제조한 유리이고, ZBLA-CL1은 용융시키는 동안  $N_2$ 와  $CCl_4$ 의 혼합가스를 1 l/min로 30분간 유입시킨 경우이며, ZBLA-CL2는 2 l/min로 30분간 유입시킨 경우이다.  $N_2$ 와  $CCl_4$ 의 혼합가스는 운반 가스인  $N_2$ 를 밀폐된 용기 내의  $CCl_4$ 액체 상부로 통과시켜 제조하였다.

Fig. 8의 투과율 측정결과에서  $CCl_4$ 유량을 증가시키에 따라 3,400  $cm^{-1}$ 에서의 -OH 흡수 peak가 감소하고 있음을 볼 수 있는데, 이것은 예상했던 바와 같다. 식(3)에 의해 계산한 각 시편의 3,400  $cm^{-1}$  흡수계수( $\alpha$ )는 Table 4에서 보여주는 바와 같은데,  $CCl_4$ 의 유량이 증가될수록 -OH 흡수계수가 감소하고 있음을 보고된 문헌<sup>13)</sup>의 결과와 잘 일치한다.

Fig. 9에서는  $CCl_4$ 의 유량이 증가될수록, 즉  $Cl^-$ 이온의 치환이 많이 일어날수록 전기전도도가 전반적으로

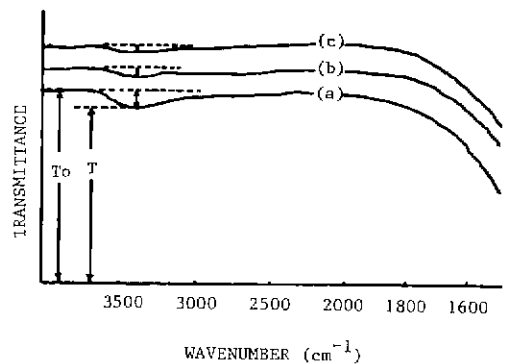


Fig.8. IR transmission spectra for ZBLA (a), ZBLA-CL1 (b), and ZBLA-CL2 (c). ZBLA was prepared under  $N_2$  atmosphere and ZBLA-CL1 (1 l/min) and ZBLA-CL2 (2 l/min) under  $N_2+CCl_4$  atmosphere.

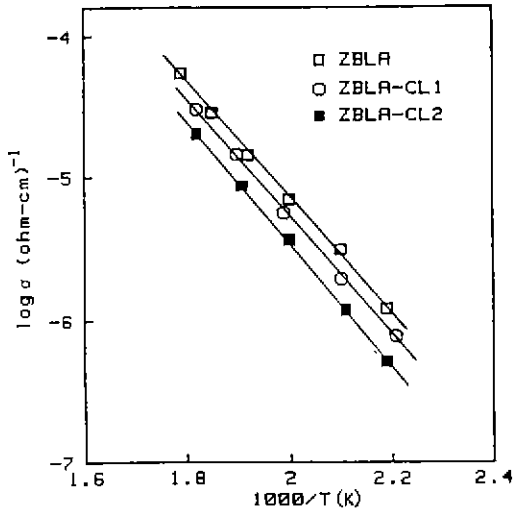


Fig. 9. Arrhenius plots of electrical conductivity for the samples whose IR spectra are shown in Fig. 8.

Table 4. -OH absorption coefficients( $\alpha$ ) of Cl<sup>-</sup> substituted samples at 3,400 cm<sup>-1</sup>.

Sample	$\alpha$ (cm <sup>-1</sup> )
ZBLA	0.129
ZBLA-CL1	0.068
ZBLA-CL2	0.029

감소하고 있으며, 각 시편은 측정온도 범위 (170 ~ 280°C)에서 Arrhenius 식을 잘 따르고 있음을 보여준다. 또 각 시료의 흡수율에 따른  $\sigma_{200}$ 의 관계를 도시하면 Fig. 10 과 같으며, 흡수계수가 감소할수록  $\sigma_{200}$ 도 감소함을 알 수 있다. 흡수계수가 감소한다는 것은 제거되는 -OH의 양이 증가한다는 뜻이며, 이는 또한 Cl<sup>-</sup>의 치환이 증가함을 의미한다(식 (1)참조). 따라서 Cl<sup>-</sup>의 치환이 증가할수록 전기전도도가 감소한다고 볼 수 있다.

식(1)에 의하면 Cl<sup>-</sup>는 -OH의 우선적으로 치환하며, 이와 동시에 진행되는 식(2)의 반응 결과 생성된 여분의 Cl<sup>-</sup>는 F<sup>-</sup>와 치환하여 유리중에 남는 것으로 확인되었다<sup>(10)</sup>. 이 유리의 구조를 보면 F<sup>-</sup>는 두개의 Zr<sup>4+</sup>사이에서 사슬(chain)을 이루면서 zig-zag으로 배열되어 구조에 고정되어 있거나 non-bridging 상태로 존재하게 되는데<sup>(16)</sup>, Cl<sup>-</sup>가 F<sup>-</sup>와 치환될 때는 우선 non-bridging(carrier) F<sup>-</sup>와 치환하고, 차후에 구조에 고정된 F<sup>-</sup>와 치환될 것으로 생각된

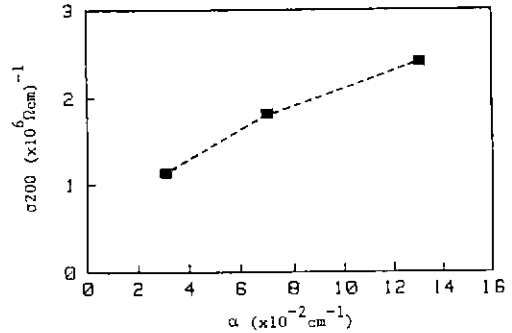


Fig. 10. Conductivity vs. -OH absorption coefficients for ZBLA samples.

다. Almeida 등에 의하면<sup>(16)</sup>, 금속염화물을 첨가하여 제조한 플루오르화물 유리에서는 ZrCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 팔면체가 꼭지점끼리 zig-zag으로 연결되어 사슬을 형성하는데, Cl 원자가 우선적으로 팔면체의 꼭지점인 bridging 위치를 점하여 전체적인 전도도에 기여를 하지 못하고, 큰 이온반경과 극성으로 인하여 carrier F<sup>-</sup>의 이동을 방해하는 것으로 보고 있다. 본 유리에서 Cl<sup>-</sup>가 유리에 치환되면 구조의 변화와 더불어 F<sup>-</sup>보다 약 36% 더 큰 이온반경을 가진 Cl<sup>-</sup>의 방해로 인한 F<sup>-</sup> carrier의 이동이 방해를 받을 것이며, 또 혹시 non-bridging Cl<sup>-</sup>가 존재한다고 하더라도 그 크기로 인해 mobility는 무시할 정도일 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

지르코늄 플루오르화물 유리를 제조하여 교류 복합 impedance 법으로 전기적 특성을 측정하고, 알칼리금속 이온의 종류 및 함량이 전기전도도에 미치는 영향을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Bulk에 대한 impedance semicircle이 거의 찌그러짐이 없는 하나의 반원으로 나타났으며, 전기전도도의 온도 의존성은 Arrhenius 식을 잘 따르고 있음을 알 수 있었다.
- 2) ZBLA 유리에 Na<sup>+</sup>이온의 함량을 증가시키면 전기전도도가 지수함수적으로 감소하다가 15 mole% 이상에서는 다시 증가하는 경향을 보인다.
- 3) ZBLA 유리에서 Na<sup>+</sup>를 Li<sup>+</sup>로 집진적으로 치환하면 최저 전도도를 나타내는 중간 알칼리 조성이 존재하며, 이 유리에서도 혼합 알칼리 효과가 있음을 확인하였다.
- 4) 플루오르화물 유리에 Cl<sup>-</sup>이온을 첨가시키면 전기전도도가 감소한다.

## REFERENCES

1. M. Poulin, M. Poulin and J. Lucas, "Verre Fluores au Tetrafluore de Zirconium Properties Optiques d'un Verre Dope au Nd", *Mat. Res. Bull.*, **10**, 243-246 (1975).
2. D. Leroy, J. Lucas, M. Poulin and D. Ravaine, "Etude de la Condition Ionique de Verres a Base de  $ZrF_4$ ", *Mat. Res. Bull.*, **13**, 1125-1133 (1978).
3. D. Ravaine and D. Leroy, "Electrical Transport Properties of New  $ZrF_4$ -Based Glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, **38/39**, 575-579 (1980).
4. K.-H. Chung, "Synthesis and Characterization of Infrared Transmitting Fluoride Glasses", Ph. D. Thesis, Catholic University of America (1982).
5. N.M. Tallan, "Electrical Conductivity in Ceramics and Glasses", Chapter 2, Marcel Dekker, Inc., New York, (1983).
6. T.S. Hahn, W.J. Cho, S.S. Choi and S. J. Park, "Electrical Conductivity Change with Crystallization in Fluorozirconate Glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, **95/96**, 929-936 (1987).
7. 한택상, "지르코늄 불화물 유리의 전기전도도", 석사학위논문, 서울대학교 무기재료공학과 (1987).
8. E.N. Boulous, A.V. Lesikar and C.T. Moynihan, "Electrical Relaxation from Hydrated Surface Layers in Alkali Silicate Glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, **45**, 419-435 (1981).
9. L.P. Beosch and C.T. Moynihan, "Effect of Thermal History on Conductivity and Electrical Relaxation in Alkali Silicate Glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, **17**, 44-60 (1975).
10. G.V. Chandrashekhar and M.W. Shafer, "Anionic Conduction in Fluorozirconate Glasses", *Mat. Res. Bull.*, **15**, 221-225 (1980).
11. M.D. Ingram, C.T. Moynihan and A.V. Lesikar, "Ionic Conductivity and the Weak Electrolyte Theory of Glass", *J. Non-Cryst. Solids*, **38/39**, 371-376 (1980).
12. C.T. Moynihan and A.V. Lesikar, "Weak Electrolyte Models for the Mixed-Alkali Effect in Glass", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** (1) 40-46 (1981).
13. 정기호, C.T. Moynihan, "적외선 투과성 플루오르화물 증금속 유리의  $3,400\text{cm}^{-1}$ -OH 흡수에 미치는 가공조건의 영향", 한국요업학회지, **21** (3), 231-237 (1984).
14. L. Boehm, K.-H. Chung and C.T. Moynihan, "Phase Separation in Lead Containing Fluorozirconate Glasses", *J. Non-Cryst. Solids* **102**, 150-156 (1988).
15. M. Kleitz, H. Bernards, E. Fernandes and E. Schouler, "Impedance Spectroscopy and Electrical Resistance Measurements on Stabilized Zirconia", *Advances in Ceramics*, Vol. 3, 310-336, Am. Ceram. Soc. Inc., (Columbus, Ohio, 1981).
16. R.M. Almeida and J.D. Mackenzie, "The Electrical Conductivity of Fluorozirconate and Chloro-Fluorozirconate Glasses", *J. Mater. Sci.*, **17**, 2533-2538 (1982).
17. P.B. Macedo, C.T. Moynihan and R. Bose, "The Role of Ionic Diffusion in Polarization in Vitreous Ionic Conductors", *Phys. Chem. Glasses*, **13** (6), 171 (1972).
18. J. E. Shelby, "Electrical Conductivity of Alkali-doped Zr-Ba-La-Al Fluoride Glasses", *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (7), C177-178 (1985).
19. R. H. Doremus, "Diffusion in Non-Crystalline Silicates", in *Modern Aspects of the Vitreous State II*, J. D. Mackenzie, Ed., Butterworth, Washington (1962).