

산화물들의 비화학양론

呂鐵鉉[†] · 李殷石 · 片雄範 · 崔在時 · 片戊實*

연세대학교 이과대학 화학과

*명지대학교 공과대학 화학공학과

(1988. 7. 15 접수)

Nonstoichiometry of the Thulium Sesquioxide

Chul Hyun Yo[†], Eun Seok Lee, Woong Bum Pyon,

Jae Shi Choi and Moo Sil Pyon*

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Department of Chemical Engineering, Myongji University,

Seoul 122-728, Korea

(Received July 15, 1988)

요 약. Tm_2O_3 의 비화학양론적 조성과 전기전도도를 $2 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-4}$ atm의 산소압력과 700에서 1100°C의 온도에서 연구하였다. $TmO_{1.5+x}$ 에서 x값은 0.1004~0.0110의 범위에서 변화하였다. 비화학양론적 조성의 생성엔탈피는 5.40~4.71 kcal/mole이었으며, 전기전도도를 온도의 함수로 도시한 결과 활성화 에너지의 평균치는 1.65 eV이었다. 전기전도도의 산소분압의존성은 직선성을 보였으며, 700~1100°C의 온도범위에서 $\sigma \propto Po_2^{1/5.3}$ 임이 밝혀졌다. 비화학양론적 조성의 생성과 전기전도도는 3+로 이온화된 금속공위에 기인한다.

ABSTRACT. The nonstoichiometry and electrical conductivities of Tm_2O_3 were studied in the oxygen pressure $2 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-4}$ atm under the temperature ranges from 700 to 1100°C. The x values of $TmO_{1.5}$ were varied in the ranges of 0.1004~0.0110. The enthalpies of formation of the nonstoichiometric compounds were found to be 5.40~4.71 kcal/mole, and the average activation energy obtained from the plots of log conductivity vs. $1000/T$ was 1.65 eV. The PO_2 dependencies of the electrical conductivity were found to be linear and closely approximated to $\sigma \propto Po_2^{1/5.3}$ in the temperature range 700~1100°C. The nonstoichiometry and the electrical conductivity are due to trivalent metal vacancies.

서 론

일반적으로 Tm은 Tm_2O_3 형태의 산화물을 형성한다.¹ 대부분의 금속산화물은 과잉금속(excess metal) 또는 과잉산소(excess oxygen)를 보이는 비화학양론적 화합물(nonstoichiometric compound)이 된다. 비화학양론적 화합물을 분류하면 주로 다음과 같이 네가지로 구분된다. 첫째는 음이온 공위(anion vacancy)의 존재로

인한 과잉 금속을 갖는 형, 둘째는 틈새형 양이온(interstitial cation)에 의한 과잉 금속을 갖는 형, 셋째는 양이온공위(cation vacancy) 때문에 생기는 전기음성 성분(electronegative constituent)을 갖는 형, 넷째는 틈새형 음이온(interstitial anion) 때문에 생기는 과잉의 전기음성 성분을 포함하는 형이 있다. Tm은 바닥상태에서 $4f^{13} 5d^0 6s^2$ 의 전자배열을 갖는다. Tm_2O_3 는 23 50°C 이상의 온도에서는 H-type의 구조를 가지

며, 그 이하에서는 C-type 결정구조를 갖는다.² H-type 구조는 A-Type에 가까운 육방정계(hexagond)이고, C-Type 구조는 각 금속의 6개의 음이온에 둘러싸인 입방정계(cubic)이다.

Wilbert와 그의 공동연구자는 Tm_2O_3 가 산소압력이 감소함에 따라 1000-1200°C의 온도에서 활성화에너지가 1.65 eV이며, p형에서 n형으로 전이가 일어난다고 발표하였다.³⁴ 또한 Rao와 그의 공동연구자는 대부분의 희토류 금속산화물은 500-600°C의 온도에서 $\log \sigma \propto \text{vs. } 1/T$ 곡선의 기울기가 변하는 것으로 보고 하였다.⁵ 또한, Tm_2O_3 의 얇은막(thin film)이 구멍형(hole type) 전도성을 보인다고 Samsonov와 그의 공동연구자가 발표 하였다.⁶ 이와같은 보고를 고려할때 Tm_2O_3 의 결합구조와 전기전도도 사이의 정량적인 상호관계를 보여주는 연구가 아직 발표되지 않고 있다. 이 연구의 목적은 무게 변화의 측정에서 구한 비화학량과 전기전도도의 측정에서 구한 값의 관계로부터 결합구조와 전기전도성 매카니즘에 관한 정보를 얻고자 함에 있다.

실 험

본 연구에서는 Aldrich 사제 99.999%의 순도를 갖는 Tm_2O_3 분말을 사용하여, 2 tons/cm²의 압력으로 약 0.02cm와 0.3cm의 두께를 갖는 펠렛(pellet)을 제조하였다. 이 펠렛을 1100°C, 대기압하에서 48시간 가열하여 소결(sintering)시킨후 상온으로 급냉(quenching)시켰다. X-선 회절법으로 분석한 결과 격자상수 $a=10.48 \text{ \AA}$ 인 입방정계(cubic)임을 확인하였다. 0.0150g의 무게를 갖는 0.02cm 두께의 펠렛은 비화학양론적 조성에 관한 연구에 사용하였다. 0.3cm 두께의 펠렛은 표면을 연마지로 잘 갈고 $0.9 \times 0.5 \times 0.3 \text{ cm}^3$ 의 크기를 갖는 직육면체형으로 만들어서 2mm 간격으로 네개의 구멍을 파고 4단자 접촉(four probe contact) 시켜서 전기전도도 측정용 시료로 사용하였다.

비화학양론적 조성 측정장치는 온도조절을 위한 전기로장치(furnace assembly)와 산소압력을 조절하는 진공장치(vacuum system) 및 자기 석

영 마이크로 천칭⁷⁸(magnetic quartz microbalance)으로 되어 있다. 이 마이크로 저울은 지름 0.02cm의 석영봉으로 구성되며, 이 봉을 지름 0.0025cm의 텅스텐 줄위에 고정시켰다. 저울 비임의 한끝에는 시료용기를, 다른 끝에는 영구 자석(magnetic bar)을 석영(quartz)으로 봉하여 매달았다. 그 영구 자석은 솔레노이드(solenoid)의 중앙에 놓이며, 솔레노이드의 전류변화에 따라 상하로 움직인다. 전기전도도는 4단자 접촉법을 사용하였으며, 전극으로는 백금선을 사용하였다. 4개의 백금전극중 내부 2개는 전위계(potentiometer)에, 외부 2개는 전류계(electrometer)에 각각 연결하여 독립적으로 전위차와 전류의 세기를 측정하였다.⁹ 전위차는 Leed & Northrup Co. 의 K-4 potentiometer로 전류는 Keithley instrument 610B electrometer로 측정하였다.

결 과

모든 펠렛은 비화학양론적 조성과 전기전도도 사이의 관계를 연구하기 위하여 같은 조건하에서 열처리 하였다. 실험을 통해서 얻어진 무게 증가(weight gain)로부터 $TmO_{1.5+x}$ 로 표시되는 x 값을 계산할 수 있다. 펠렛 제조 후 소결과정에서의 무게변화를 x_0 라 하면, $TmO_{1.5+x_0}$ 로 표시되는 화학식에서 x_0 는 다음과 같다.¹⁰

$$x_0 = \frac{\Delta W}{W_s} \times \frac{M(Tm_2O_3)}{2A_0}$$

여기서, ΔW 는 소결한 다음 시료의 무게증가, W_s 는 소결전의 시료의 무게, A_0 는 산소의 원자량, M 은 Tm_2O_3 의 분자량이다. 대기압하에서 48시간 동안 소결시킨 펠렛의 무게 증가는 실험전에 구한 보정곡선의 식인 $\Delta W = 0.000105 A + 5 \times 10^{-7}$ 로 부터 계산되었다. 무게증가의 평균치를 구한 결과 $x_0 = 0.0289$ 이었으며, 따라서 소결하여 얻은 시료의 화학식은 $TmO_{1.5289}$ 으로 쓸 수 있다.

각 산소압력하에서 700°C에서 1100°C까지 온도를 상승시키면서 얻어지는 무게의 증감을 x_1 라 하면 $TmO_{1.5289+x_1}$ 로 쓸 수 있고 x^0 도 x_1 와 같

Table 1. x values in $TmO_{1.5+x}$ at several temperatures under various oxygen pressures

Temperature(°C)	Oxygen Pressure(atm)			
	2×10^{-1}	1×10^{-2}	1×10^{-3}	1×10^{-4}
700	0.0430	0.0249	0.0161	0.0110
800	0.0565	0.0329	0.0202	0.0135
900	0.0692	0.0396	0.0253	0.0160
1000	0.0835	0.0481	0.0295	0.0194
1100	0.1004	0.0591	0.0354	0.0228

Table 2. Enthalpies of formation of the nonstoichiometric compositions under various oxygen pressures

Oxygen Pressure (atm)	Enthalpies of formation (Kcal/mole)
2×10^{-1}	5.40
1×10^{-2}	5.31
1×10^{-3}	4.99
1×10^{-4}	4.71

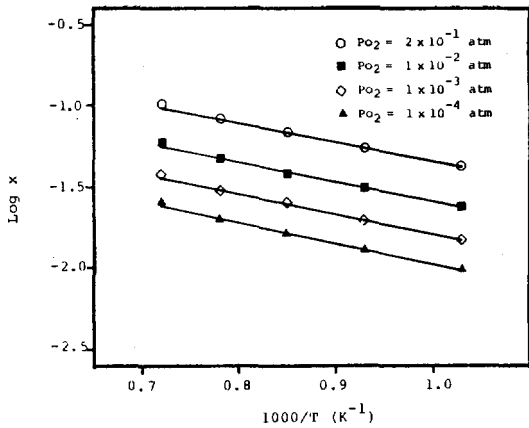


Fig. 1. Log x vs. $1000/T$ at various oxygen pressures.

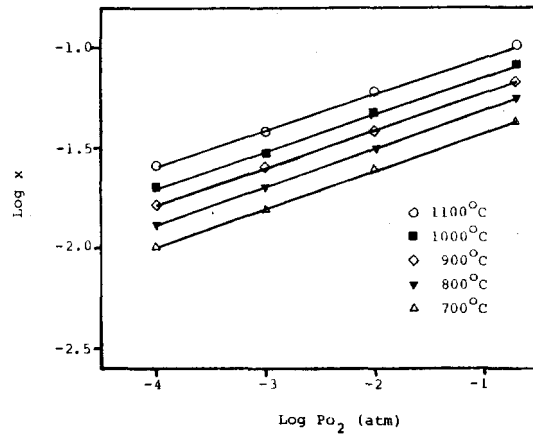


Fig. 2. Log x vs. $\log P_{O_2}$ at various temperatures.

은 계산 방법으로 구할 수 있다. 따라서 실험에서 얻어진 비화학양론적 조성식은 $TmO_{1.500+x}$ 로 쓸 수 있고 그 결과를 Table 1에 수록하였다. 각 산소압력하에서 $\log x$ vs. $1000/T$ 를 도시한 것은 Fig. 1에서 보는 바와 같다. 이들 직선의 기울기로 부터 Tm_2O_3 의 과잉 산소 생성엔탈피 (enthalpies of formation of excess oxygen, ΔH_i)를 계산한 값들을 Table 2에 수록하였다. 한편 일정한 온도에서 산소압력 변화에 따른 시료의 무게변화로 부터 $\log x$ vs. $\log P_{O_2}$ 를 도시한 것을 Fig. 2에서 보여준다. 이들 직선의 식인 $\log x = 1/n \log P_{O_2} + C$ 에서 기울기 $1/n$ 값을 계산하여 Table 3에 수록하였다.

Table 3. $1/n$ values of the plots of $\log(x)$ vs. $\log(P_{O_2})$ at various temperatures

Temperature (°C)	$1/n$ value
700	1/5.6
800	1/5.3
900	1/5.2
1000	1/5.2
1100	1/5.2

전기전도도는 시료에 흐르는 전류의 세기와 four probe 중 내부 두 전극간에 걸리는 전압을 주어진 조건에서 측정한 다음식을 사용하여 계산하였다.¹¹

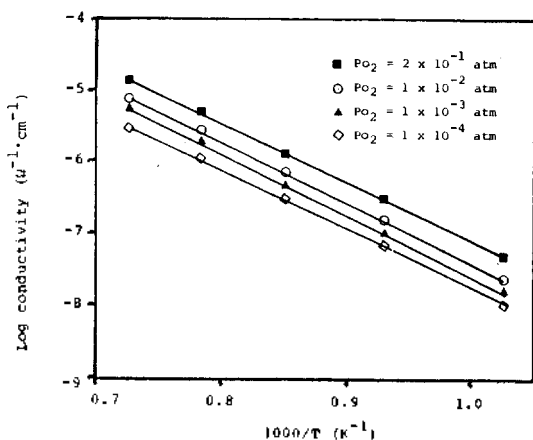


Fig. 3. Log conductivity vs. $1000/T$ at various oxygen pressures.

$$\sigma = \frac{1}{2\pi s} \cdot \frac{l}{V}$$

윗 식에서 σ 는 전기전도도($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), l 는 시료에 흐르는 전류의 세기, V 는 내부 두 전극에 걸리는 전위차, S 는 전극간의 거리를 각각 나타낸다. 주어진 산소압력하에서 온도변화에 따른 전기전도도 값을 얻어 $\log \sigma$ vs $1000/T$ 를 Fig. 3에 도시하였다. 이들 직선의 기울기로부터 구한 평균 활성화열 에너지는 1.65 eV임을 알 수 있었다. 한편 주어진 온도에서 산소압력을 변화시키면서 전기전도도를 측정하여 $\log x$ vs. $\log P_{O_2}$ 를 Fig. 4에 도시하였다. 이들 직선의 기울기에서 계산한 $1/n$ 값을 Table 4에 수록하였다.

고 찰

각각의 산소압력 및 온도하에서의 x 값이 Table 1에 수록되어 있으며, $\text{TmO}_{1.5+x}$ 에서 x 값은 0.0110-0.1004의 범위에서 변화하고 있다. 일반적으로, LnO_x 로 표시되는 희토류 금속산화물에서 x 값이 1.5-1.75 범위의 조성을 갖는 경우에는 p-형 반도체성을 나타내며, x 값이 1.25-1.

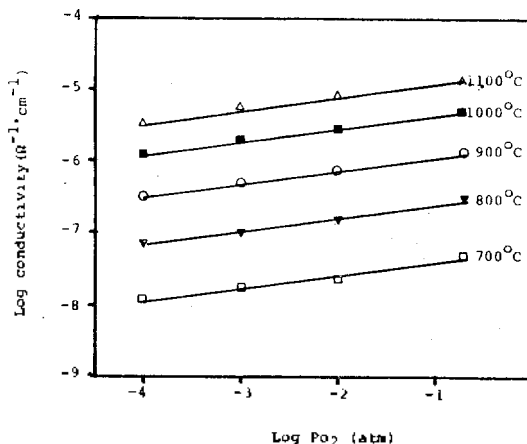


Fig. 4. Log conductivity vs. $\log P_{O_2}$ at various temperatures.

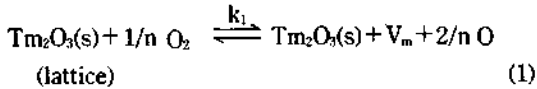
Table 4. $1/n$ values of the plots of $\log(\sigma)$ vs. $\log(P_{O_2})$ at various temperatures

Temperature(°C)	$1/n$ value
700	1/5.4
800	1/5.4
900	1/5.4
1000	1/5.2
1100	1/5.2

5 범위의 조성을 갖는 경우는 n-형 반도체의 특성을 나타낸다.⁵ 따라서 Tm_2O_3 는 산소과잉인 p-형 반도체라고 규정할 수 있다. 또한 온도상승에 따라 비화학량 x 값이 증가하는 것은 p-형 반도체성이 증가함을 의미한다.

Fig. 1에서 보듯이 $\log x$ vs. $1000/T$ 의 그림은 온도가 상승함에 따라서 x 값은 증가하며 직선관계를 나타낸다. 이 직선의 기울기에서 계산된 비화학양론적 조성의 생성엔탈피(ΔH_f)는 Table 2에서 보듯이 모든 실험구간에서 양의 값을 가지며 산소 압력이 낮아짐에 따라서 그 값이 감소하는 경향을 보인다. 이것은 Tm_2O_3 에 대해서 과잉의 산소를 생성하는 과정이 흡열과정임을 나타내며, 산소압력이 낮아짐에 따라서 비화학

양이 감소함을 의미한다.¹⁰ 비화학양론적 조성의 산소압력 의존성은 다음과 같이 표시될 수 있다.



[V_m]은 격자내에서 금속공위의 물분율이다. 화학평형의 법칙에 의하여, 평형상수(K_1)와 산소압력(P_{O_2}) 사이에 관련을 지으면 다음의 식을 얻는다.

$$K_1 = [V_m] / P_{\text{O}_2}^{1/n} \quad (2-1)$$

또는

$$[V_m] = K_1 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/n} \quad (2-2)$$

x 값은 [V_m]에 비례하므로

$$x \propto [V_m] \quad (3)$$

(2), (3)에서

$$x \propto K_1 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/n} \quad (4)$$

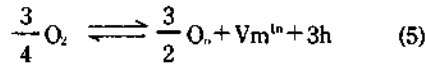
을 얻는다.

Fig 2에서 $\log x$ vs. $\log P_{\text{O}_2}$ 를 도시하였으며, 일정한 온도에서 x 값은 산소압력이 높아짐에 따라 증가하는 경향을 보여준다. 각 직선의 기울기에서 구한 $1/n$ 값은 Table 3에서 보듯이, 1/5.6~1/5.2의 범위를 갖는다. 이것은 비화학양론적 조성의 형성이 식(1)의 메카니즘을 따르는 것을 의미한다.¹¹ 이와같은 x 값의 산소압력 의존성에서, Tm_2O_3 가 p-형 반도체성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

일반적으로 전기전도도는 비화학양론적 조성에 큰 영향을 받는다.¹² 본 연구에서는 산소의 압력이 높아짐에 따라, 비화학양이 증가하고, 금속공위가 증가한다. 그 공위에 기인하는 양전하구멍(positive hole)이 생성된다.^{13,14} 따라서, x 값이 증가함에 따라 전기전도도가 증가하게 된다. Fig. 3에서 보듯이 $\log \sigma$ 를 $1000/T$ 에 대하여 도시하면 전기전도도의 온도의존성을 확인할 수 있으며, 그 직선의 기울기에서 구한 평균활성화 에너지는 1.65 eV 이었고 Choi등의 값 1.

48-1.51 eV 보다는 약간 크며¹⁵, Wilbert 등의 값 1.65 eV 와 거의 일치하고 있다.³

금속공위의 형성을 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.



여기서, O 는 격자산소, h 는 전자구멍이고 $V_m^{1/3}$ 은 3개로 이온화된 금속공위이다. 3개로 이온화된 금속공위의 전하를 P 라고 하면 $P = K_1 [V_m^{1/3}]$ 이고, 다음과 같은 식을 쓸 수 있다.

$$P = K' \cdot P_{\text{O}_2}^{3/16} \quad (6)$$

전기전도도 식인 $\sigma = p \cdot q \cdot \mu(T)$ 에서 전하 q 와 hole mobility $\mu(T)$ 가 일정하다고 가정하면 σ 는 다음과 같은 식으로 쓸 수 있다.

$$\sigma = K P_{\text{O}_2}^{3/16} \quad (7)$$

즉,

$$\sigma \propto P_{\text{O}_2}^{1/5.3} \quad (8)$$

이다.

Fig. 4의 $\log \sigma$ vs. $\log P_{\text{O}_2}$ 의 직선관계로부터 구한 $1/n$ 값을 Table 4에 수록하였다. Fig. 4에서 보듯이 산소압력이 증가함에 따라 전기전도도가 증가하는 경향을 보여서, 시료가 p-형 반도체임을 보여주고 있다. $1/n$ 값은 1/5.4-1/5.2의 범위를 가져서, 이론값인 1/5.3 값과 거의 일치한다. 또한, Table 3에 주어진 비화학양론적 조성의 산소압력 의존성에서 구한 $1/n$ 값도 이론치인 1/5.3 값과 거의 일치한다. 또한, Table 3에 주어진 비화학양론적 조성의 산소압력 의존성에서 구한 $1/n$ 값도 이론치인 1/5.3 값에 거의 일치하고 있다. 따라서, 본 연구의 시료인 Tm_2O_3 는 3개로 이온화된 금속공위에 의한 양전하구멍형(positive hole type) 반도체라고 결론지을 수 있다.

본 연구는 1987년도 문교부 기초과학육성 연구비의 지원에 의한 것임으로 문교부 당국에 깊은 감사를 드립니다.

인용문헌

1. M. Fxoe and J.P. Traverse, *Rev. Int. Hautes Temper Refract.*, **3**, 429 (1996).
2. I. Warshaw and R. Ray, *J. Phys. Chem.*, **65**, 2048 (1961).
3. Y. Willbert, N. Dherbomez and H. Breuil, *C.R. Hebd. Seances Acad. Ser. Sci. C*, **280**(7), 467 (1975).
4. H. Breuil, N. Dherbomez and Y. Wilbert, *C.R. Acad. Sci. Ser. C*, **277**(18), 871 (1973).
5. Rao G.V.S., Ramdas S., Mehrotra P.N and Rao C.N.R., *J. Soled State Chem.* **2**, 377 (1970).
6. Samsonov G.V., Gilman I.Y. and Andreeva A. F., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **10**, 1645 (1974).
7. Choi J.S. and Yo C.H., *Inorg. Chem.* **13**, 1720 (1974).
8. Yo C.H., Ko S.K., Won H.J. and Choi J.S., *J. Phys. Chem. Solids* **45**(8-9), 899 (1984).
9. Valdes L.B., *Proc. I.R.E.* **42**, 425 (1965).
10. Yo C.H., Kim C.W., Lee E.S., Pyon W.B. and Choi J.S., *J. Phys. Chem Solids*, to be published
11. Choi J.S., Kang Y.H. and Kim K.H., *J. Phys. Chem.* **81**, 2208 (1977).
12. L. Eyring and B. Holmberg, "Nonstoichiometric Compounds", R. Ward Ed., Am. Chem. Soc., Washington D. C., p.46, 1963.
13. M.F. Berard, D.D. Wirkus and D.R. Wilder, *J. Am. Cer. Soc.*, **51**, 643 (1968).
14. M.F. Barard and D.R. Wilder, *J. Am. Cer. Soc.*, **52**, 85 (1969).
15. J.S. Choi, K.H. Kim, and W.Y. Chung, *J. Phys. Chem. Solids*, **47**, 117 (1986).