

산화 이테르븀의 비화학양론

呂鐵茲* · 金亨洛 · 盧權禧 · 金重弘 · 吳應朱†

연세대학교 이과대학 화학과

† 명지대학교 이과대학 화학과

(1992. 1. 27 접수)

Nonstoichiometry of the Ytterbium Oxide

Chul Hyun Yo*, Hyung Rak Kim, Kwon Sun Roh, Keu Hong Kim, and Eung Ju Oh†

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

† Department of Chemistry, Myong Ji University, Yong In 449-800, Korea

(Received January 27, 1992)

요 약. 산화이테르븀의 비화학양론적 화학식인 YbO_x 의 x 값을 600~1150°C 온도범위와 1.00×10^{-2} 산소분압~대기압 하에서 측정한 결과 1.55453~1.60794에서 변화되었다. $\text{YbO}_{1.5+x}$ 로 표시되는 비화학양론적 조성식에서 x '의 생성엔탈피는 위의 산소분압 조건하에서 각각 1.55, 1.18 및 1.05 kJ/mol이었다. 이 산화물의 전기전도도는 600~1100°C의 온도범위와 1.00×10^{-5} ~ 2.00×10^{-1} atm의 산소분압 하에서 반도체 영역인 10^{-9} ~ $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 범위에서 변화하였다. 전기전도도의 아레니우스 도시는 직선성을 보이며 활성화에너지는 1.7 eV이었다. 전기전도도는 산소분압이 증가함에 따라 증가하였으며 산소분압 의존성 또는 $1/n$ 값은 1/5.3이었다. x 값, σ 값 및 열역학적 데이터를 사용하여 이 산화물의 비화학양론적 전도성 메커니즘을 고찰하였다.

ABSTRACT. The x -values of the nonstoichiometric compound YbO_x have been measured in a temperature range of 600 to 1150°C under oxygen partial pressure of 1.00×10^{-2} atm~atmospheric air pressure. The values are varied between 1.55453 and 1.60794 in the conditions. The enthalpy of the formation for x' in $\text{YbO}_{1.5+x}$ (ΔH_f) was 1.55, 1.18, and 1.05 kJ/mol under the above conditions, respectively. The electrical conductivities of the oxides or σ have been measured in the temperature range from 600 to 1100°C under oxygen partial pressure of 1.00×10^{-5} ~ 2.00×10^{-1} atm. They varied from 10^{-9} to $10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ within the semiconductor range. The Arrhenius plots of the electrical conductivities show a linearity and the activation energy for the conduction was about 1.7 eV. The oxygen partial pressure dependence of the conductivity or $1/n$ value increases with the pressure. The nonstoichiometric conduction mechanism of the oxide was discussed in terms of the x values, σ values, and the thermodynamic data.

서 론

일반적으로 희토류 금속(rare earth metal)의 산화물은 형석형의 구조를 갖는 이산화물(dioxide)과 여러 가지 형태의 결정구조를 가지는 이삼산화물(sesquioxide)로 나눌 수 있다. Yb는 란타늄 원소로서 Tb, Dy, Ho, Er, Tm 및 Lu와 함께 중희토류(heavy rare earth group)에 속하며 그 산화물은 C형

구조를 가지는 이삼산화물로 알려져 있다.

대부분의 금속산화물은 외부 조건의 변화에 따라 결정구조내 불완전성(imperfection)이나 전자 결함(electronic defect)을 가진다. 이러한 결함은 전체 결정구조와 전기적 성질을 측정하는 주요인이 되며 이로 인해 금속 산화물은 비화학양론적 화합물^{1,2}(nonstoichiometric compound)이 된다. 비화학양론

적 화합물을 분류하면 주로 다음과 같이 네 가지로 구분할 수 있다.

첫째로 산소공위(oxygen vacancy)로 인한 과잉금속(excess metal)형, 둘째로 틸새형 양이온(interstitial cation)으로 인한 과잉 금속형, 셋째로 금속 공위(metal vacancy)로 인한 과잉의 전기음성 성분(electronegative constituents)을 포함하는 형 및 넷째로 틸새형 음이온(interstitial anion)으로 인한 과잉의 전기음성 성분을 포함하는 형 등이 있다. Zyrin³과 Rao⁴는 LnO_x 의 x 값이 1.50~1.75인 경우는 β 형의 반도체 및 x 값이 1.25~1.50인 경우는 α 형의 반도체를 각각 나타낸다고 보고하였다.

Yb_2O_3 의 비화학양론적 조성은 아직까지 보고된 바 없으나 Breuil⁵과 그 공동 연구자들에 의해 산소분압 $1 \times 10^{-6} \sim 10^{-8}$ atm과 1200°C 의 온도영역에서 화학양론적(stoichiometric) 조성을 갖는다고 밝혔으며, Startzky⁶와 Templeton⁷은 X-선 회절분석 실험을 통해 Yb_2O_3 가 C형의 입방정계(cubic system)임을 보고하였다. Levin⁸은 녹는점이 2350°C 이며 1800°C 이하의 온도에서는 단일상 구조를 가진다고 보고하였다.

금속산화물의 전기전도성은 크게 두 가지 요인으로 설명되고 있는데 결합으로 야기된 구조내에 전자의 이동이 용이한 전자성 전도도(electronic conductivity)와 결합된 이온의 이동도에 근거한 이온성 전도도(ionic conductivity)가 그들에 해당한다.

Noddak⁹은 산소분압 1 atm과 $873 \sim 1573$ K의 온도범위에서 이단자법(two probe method)을 이용하여 Yb_2O_3 의 전기전도도를 측정하여 결과 전기전도는 0.01% 미만의 이온성을 가진다고 보고하였다. 그렇지만 Tare 등¹⁰은 산소압력 $10^{-6} \sim 10$ torr와 800°C 온도에서 이온성 운반율(ionic transport number) t_i 는 0.9 이상으로 완벽한 이온성 전기전도를 나타낸다고 보고하였다. 그후 Rao⁴와 Breuil 등⁵의 많은 연구자들에 의해서 Yb_2O_3 는 전자성 전도와 이온성 전도가 혼합된 혼합 전도성(mixed conduction)을 갖는다고 보고하였다.

Kang과 그 공동연구자들¹¹은 온도변화에 따른 전기전도도의 도시로 부터 700°C 이하에서는 이온성 전기전도를 그 이상에서는 금속공위에 의한 P형의 전자성 반도체성을 나타낸다고 보고하였다. Carpen-

tier와 그 공동연구자들^{12,13}은 Pt- Yb_2O_3 -Pt 접합을 사용하여 온도 1473 K와 여러 산소분압에서 그 임피던스(impedance)를 측정함으로써 전기전도에 있어서 이온성 이동을 결정하였다. 이상에서 논한 바와 같이 Yb_2O_3 의 전기전도성에 관한 연구는 많이 발표되었지만 상반된 결과를 보이고 있으며 아직 그 정확한 메커니즘이 규명되지 않았다.

따라서 본 연구는 중량분석법(gravimetric method)에 의해 $\text{YbO}_{1.5+x}$ 로 표현되는 비화학양론적 조성식에서 x 의 값을 정확히 결정하고 유사한 조건하에서 전기전도도를 측정함으로써 결합구조를 규명하고자 한다. 이와 같은 실험값들을 토대로 비화학량과 전기전도성간의 연관성을 고찰하여 그 주된 전도성 메커니즘을 규명함에 그 목적이 있다.

실 험

본 연구에서는 99.99%의 순도를 갖는 Aldrich사의 Yb_2O_3 분말을 출발물질로 사용하였다. 600°C 에서 8 시간 동안 하소(calcination)하여 시료내에 흡수된 H_2 , O, CO_2 등을 제거한 후 마노막자(agate mortar)에 넣어 분쇄하고 이 미세분말을 3 ton/cm^2 의 압력으로 진공 압축시켜 약 0.02 cm 및 0.30 cm 두께의 펠렛(pellet) 시료를 만들었다. 이것을 석영(quartz) 봉에 넣고 산소분압 1.00×10^{-2} atm으로 밀봉한 뒤 대기압과 1200°C 온도에서 24시간 동안 소결(sintering)시켰다. X-선 회절 분석 결과 격자상수 $a = 10.458 \text{ \AA}$ 인 입방정계(cubic system)의 C형 구조임을 확인하였다.

비화학양 측정장치는 온도조절을 위한 전기로 가열장치, 압력조절을 위한 진공장치, 시료용기 및 석영 마이크로저울^{14,15} (quartz microbalance)으로 구분된다. 석영 마이크로저울은 일종의 지렛대 저울로써 석영봉을 직경이 0.01 mm인 텅스텐 지지선에 수직으로 용접하여 탄력성을 유지하게 하였다. 저울뿔의 양단에는 V자형으로 만들어 한쪽 끝에는 시료용기를 걸고 다른 쪽 끝에는 추를 매달아 평형을 이루었다. $100 \sim 500 \mu\text{g}$ 정도의 무게를 가지는 표준 추를 석영 마이크로저울에 걸고 높이변화를 1/100 mm까지 읽을 수 있는 유동 현미경(reading microscope)을 통해 읽는다. 석영 마이크로저울의 높이

변화를 저울의 눈금 매기기 곡선에 의하여 시료의 무게 증감으로 환산한다. 눈금 매기기 곡선으로 얻어진 시료의 무게 변화에 대한 저울의 눈금 변화는 88.82 $\mu\text{g}/\text{mm}$ 이었다.

본 연구에서는 시료의 비분해 증발(nondissociative evaporation)을 막기 위해 특수하게 고안된 시료 용기를 사용하였다. 직경이 3 mm 정도인 석영 모세관(capillary tube)에 앞에서 제조한 0.02 cm 두께의 펠렛(pellet)을 잘게 부수어 담은 다음 그 무게를 측정하고 이 모세관을 고리 모양으로 변형시킨 다음 측정장치의 석영 봉에 매달았다.

펠렛형으로 압축하여 소결 성형된 시료의 전기전도성을 측정하고자 표준 4 단자 직류법¹⁶(standard four probe D.C technique)을 사용하였다. 시료와 접촉되는 4개의 백금 단자 중 외부 2개의 전극으로 전류의 세기 I 를 측정하고 그것과는 독립적으로 내부 2개의 전극에서 전위차 V 를 읽는다.

Keithley사의 Source Measure Unit 모델 236을 사용하여 $1.00 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-1}$ atm 산소압력 범위와 $600 \sim 1150^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 전기전도도를 측정하였다. 시료 표면에 미리 4개의 홈을 파서 그 부분에 4개의 전극을 백금 스프링을 이용하여 완전히 접촉시켰다. 전체 실험 과정 중 온도는 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 정도로 변화시켰으며 50°C 간격으로 측정하였다. 시료가 축전지(capacitor)화 되는 것을 방지하기 위해서 측정시에만 전류를 흘려 주었으며 전류의 방향도 매번 바꾸어 주었다.

결과 및 고찰

본 연구에서 비화학양론은 1.00×10^{-2} atm 산소분압~대기압과 $600 \sim 1150^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 측정하였다. 산소압력이 고정된 상태에서 온도변화에 따라 시료의 무게 변화를 얻은 후 아래 수식에 의해서 $\text{YbO}_{1.5+x}$ 의 조성식에서 x' 값을 구하였다.

$$x' = \frac{\Delta W \times \text{MW}(\text{Yb}_2\text{O}_3)}{W_s \times 2A(\text{O})}$$

여기서 ΔW 는 각 조건하에서 시료의 무게 변화, $\text{MW}(\text{Yb}_2\text{O}_3)$ 는 Yb_2O_3 의 분자량, W_s 는 화학양론적 시료 무게 및 $A(\text{O})$ 은 산소의 원자량을 각각 나타

낸다.

각각의 산소 압력 하에서 시료의 비화학양론을 Table 1에 수록하였다. 산소 분압이 1.00×10^{-3} atm 이하에서는 시료의 비분해 증발(nondissociative evaporation)로 인해 정확한 평형높이 변화를 읽을 수 없었기 때문에 수록하지 않았다. 산소 분압이 1.00×10^{-2} atm인 경우에도 온도가 950°C 이상일 때는 마찬가지로 비분해 증발현상이 일어났다. Table 1의 결과로부터 YbO_x 에서 x 값은 온도가 상승함에 따라 그리고 산소 분압이 높아짐에 따라 커짐을 알 수 있으며 1.50~1.75의 x 값을 나타내므로 p -형 반도체임을 알 수 있다.

Fig. 1에서는 $\log x'$ 를 $1000/T$ 에 대하여 도시하였다. 이들은 좋은 직선성을 보이고 있으며 일정한 산소 압력하에서 온도가 상승함에 따라 비화학양론이 증가함을 알 수 있다. 이 직선의 기울기로부터 계산된 비화학양론적 조성의 생성 엔탈피(ΔH_f)는 Table 2에 나타내었다. 그 생성엔탈피 값이 모두 양의 값을 나타내는 것으로 미루어 Yb_2O_3 에서 대해서 과잉의 산소를 생성하는 것은 흡열(endothermic)과정임을 알 수 있다. 비화학양론의 산소압력 의존성은 Table 3에 나타내었다. 1.00×10^{-3} atm 이하의 산소압력에 대해 비화학양론 변화를 구하지 못하여 명확히

Table 1. x' -values of the $\text{YbO}_{1.5+x}$ system as a function of temperature under oxygen partial pressures of 1.00×10^{-2} atm, 1.00×10^{-1} atm, and atmospheric air pressure

Temperature ($^\circ\text{C}$)	x' -values		
	1.00×10^{-2} atm	1.00×10^{-1} atm	atmospheric air pressure
600	0.05453	0.08650	0.09868
650	0.05484	0.08726	0.09991
700	0.05497	0.08745	0.10094
750	0.05520	0.08764	0.10259
800	0.05607	0.08783	0.10383
850	0.05662	0.08860	0.10444
900	0.05618	0.08955	0.10506
950	—	0.09013	0.10547
1000	—	0.09089	0.10609
1050	—	0.08993	0.10650
1100	—	0.09184	0.10733
1150	—	0.09375	0.10794

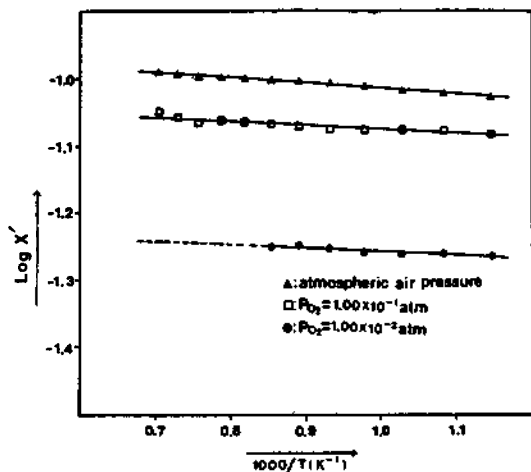


Fig. 1. Log x' vs. $1000/T$ under various oxygen pressures.

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

Oxygen pressure (atm)	Enthalpies of formation (kJ/mol)
atmospheric	1.55
1.00×10^{-1}	1.18
1.00×10^{-2}	1.05

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

Temperature (°C)	$1/n$ value
600	1/5.5
700	1/5.4
800	1/5.3
900	1/5.3
1000	1/4.8
1100	1/4.7

파악하기 어려우나 산소 압력이 감소함에 따라 비화학량 x' 가 감소하는 경향은 Breuil 등의 연구와 일치하고 있다.

Fig. 2는 온도변화에 따른 전기전도도의 아레니우스(Arrhenius) 도식이다. 온도가 상승함에 따라 전기전도도가 상승하는 좋은 직선성을 나타낸다. 이 직선들의 기울기로부터 구한 전기전도도의 활성화 에너지는 Table 4에 수록하였다. 이러한 결과는 Rao

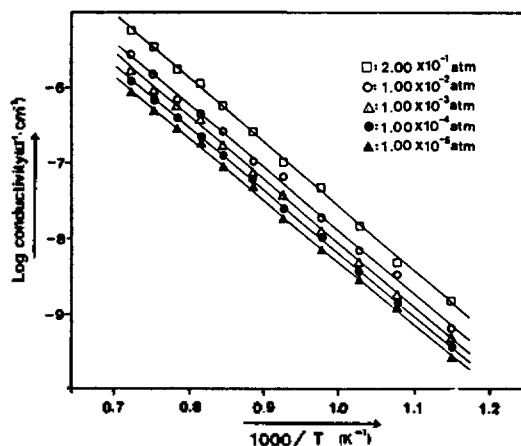


Fig. 2. Log conductivity vs. $1000/T$ under various oxygen pressures.

Table 4. Activation energies of the electrical conductivity of the nonstoichiometric compound under various oxygen pressures

Oxygen pressure (atm)	Activation energy (eV)
2.00×10^{-1}	1.7
1.00×10^{-2}	1.7
1.00×10^{-3}	1.7
1.00×10^{-4}	1.7
1.00×10^{-5}	1.6

등의 1.61 eV, Noddak 등의 1.53 eV와 일치하고 있음을 알 수 있다. 산소압력 변화에 따른 전기전도도의 변화를 Fig. 3에 도시하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 산소 분압이 상승함에 따라 전기전도도는 증가하는 직선성을 나타낸다. 따라서 전기전도도는 주로 전자성 전도도에 기인함을 알 수 있으며 p -형의 반도체성으로 결론지을 수 있다.

Table 5에는 Fig. 3의 직선의 기울기로부터 얻어진 각 온도에 대한 전기전도도의 산소압력 의존도 $1/n$ 을 수록하였다. 이 범위내에서 평균 산소압력 의존도는 1/5.3이었다. 이와 같은 전기전도도 측정의 결과는 앞서 언급된 비화학량의 결과와 잘 일치하고 있으며 다음과 같은 전도성 메커니즘을 추론할 수 있다. p -형 반도체성을 나타내는 금속 산화물의 대표적 결함 구조는 금속 공위(metal vacancy) 혹은 산소 틈새형(oxygen interstitial)이다. Kröger와 Vink¹²는 p -형 이산화물의 전기전도도의 산소분압 의존도를

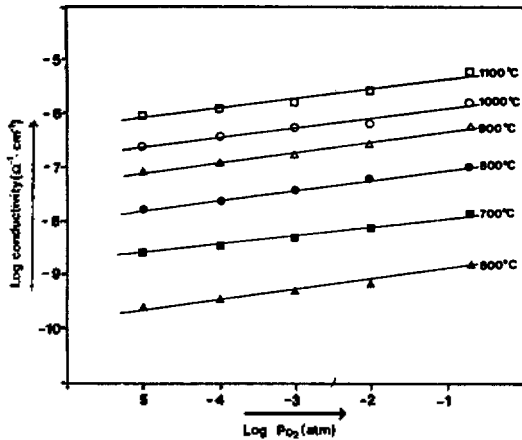
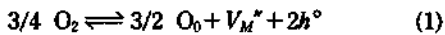
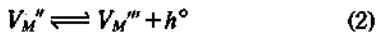


Fig. 3. Log conductivity vs. $\log P_{O_2}$ at various temperature.

다음과 같이 논하였다. 우선 금속 이온들의 산화물 내에서 2+가 혹은 3+가로 안정화될 수 있다는 가정하에 2+가로 이온화된 금속 공위(V_M'')의 형성을 다음의 반응식으로 나타내었다.



여기서 O_O 는 격자내 정규위치의 산소 이온이며 h^\bullet 는 구멍¹⁸(hole)을 나타낸다. V_M'' 이 다시 3가로 이온화되어 안정화된다면 다음 식이 성립한다.



결합들의 수효가 적고 결합 상호간의 작용이 무시할 정도로 작다는 가정하에 질량 작용의 법칙(mass action law)을 적용하여 다음과 같이 각각의 평형 상수 K_1 및 K_2 를 구하였다.

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

$$K_2 = [V_M'''] \cdot p / [V_M''] \quad (4)$$

여기서 p 는 구멍의 농도를 나타내는데 전기 중성화 조건(electrical neutrality condition)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$p = 2[V_M''] + 3[V_M'''] \quad (5)$$

(3)~(5) 식을 연립하여 최종적으로 다음 식을 얻을 수 있다.

$$p^4 - 2K_1 p \cdot P_{O_2}^{3/4} - 3K_1 \cdot K_2 \cdot P_{O_2}^{3/4} = 0 \quad (6)$$

Table 5. $1/n$ values of the plots of log conductivity vs. $\log P_{O_2}$ at various temperatures

Temperature (°C)	$1/n$ value
600	1/5.5
700	1/5.5
800	1/5.5
900	1/5.4
1000	1/5.4
1100	1/5.3

또한 전기전도도를 전자의 농도와 구멍이동도(hole mobility) μ_h 간의 관계식으로 표현하면 아래와 같다.

$$\sigma_p = p \cdot e \cdot \mu_h$$

구멍이동도 μ_h 가 온도와 결합농도에 무관한 경우 전도도의 산소분압 의존도 $1/n$ 값은 다음과 같이 유도된다.

$$\begin{aligned} \log \sigma_p &= 1/n \cdot \log P_{O_2} \\ 1/n &= (d \log \sigma_p / d \log P_{O_2})_T \\ &= (d \log (p \cdot e \cdot \mu_h) / d \log P_{O_2})_T \\ &= (d \log p / d \log P_{O_2})_T \\ &= (1/4) [1 + (1/(2z+3))]^{-1} \quad (7) \end{aligned}$$

단 $z = [V_M''] / [V_M''']$ 이다.

이로부터 p -형의 금속 공위 모델에서 2+가로 이온화된 금속 공위가 지배적이면 $1/n$ 값은 1/4이 되며 3+가로 이온화된 금속 공위가 지배적이면 $1/n$ 값은 1/5.3이 됨을 알 수 있다. 참고적으로 산소 틈새형의 경우는 $1/n$ 값이 1/6이나 1/4로 유도됨을 덧붙인다.

본 연구의 결과 전기전도도의 산소압력 의존도 $1/n$ 값은 1/5.3이므로 주된 결합구조가 3+가로 이온화된 금속 공위로 결론지을 수 있으며 주된 전도성 메카니즘은 결정내의 틈새형의 위치로 전자가 이동하는 p -형 반도체성이라 할 수 있다.

본 연구는 1990년도 교육부 기초과학 특성화 연구소 육성 연구비의 지원에 의한 것이므로 교육부 당국에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. P. Kofstad, "Nonstoichiometry, Diffusion, and

- Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides", Wiley Interscience, 1 (1972).
2. L. Eyring and B. Holmberg, "Nonstoichiometric Compounds", R. Ward Ed., *Am. Chem. Soc.*, Washington D.C., 46 (1963).
 3. A. V. Zyrin, V. A. Doubok, and S. G. Tresveyatskii, "Chemistry of High Temperature Material", Consultant Berreu, New York, 63 (1969).
 4. G. V. S. Rao, S. Ramdas, R. N. Mehrotra, and C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.*, **2**, 377 (1970).
 5. H. Breuil, N. Dherbomez, and M. Y. Wilbert, *C. R. Acad. Sc. Paris*, Ser. C, 871 (1973).
 6. E. Staritzky, *Crystall. Data*, **28**(12), 2023 (1956).
 7. D. H. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5237 (1954).
 8. E. M. Levin, *Phase diagram for Ceramists*, **3**, 331, 345, 2300 (1969).
 9. W. Noddak and H. Walch, *Z. Electrochem.*, **63**, 269 (1959).
 10. V. B. Tare and H. Schmalzried, *Z. Physik Chem N. F.*, **43**, 30 (1964).
 11. Y. H. Kang, J. S. Choi, and K. H. Yoon, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **18**(1), 23 (1981).
 12. J. L. Carpentier, A. Lebrun, F. Perdu, and P. Tellier, *C. R. Seances Acad. Sci.*, Ser. C, **290**(21), 397 (1980).
 13. J. L. Carpentier, A. Lerun, F. Perdu, and P. Tellier, *J. Phys. Chem. Solids*, **43**(10), 1003 (1982).
 14. C. H. Yo *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids*, **51**(6), 557 (1990).
 15. S. H. Chang, C. H. Yo, J. S. Choi, and M. S. Pyun, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28**, 4 (1984).
 16. J. Laplume, *L'onde Electrique*, **35**(335), 113 (1955).
 17. F. A. Kröger and H. J. Vink, "Solid State Physics-Advance in Research and Application", Vol. 3, Acad. Press, N. Y., 558 (1956).
 18. M. F. Barard and P. R. Wilder, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 85 (1969).