Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 17, No. 1, 1980
Printed in Republic of Korea

Gd_2O_3의 결함 구조 및 전기 전도도

윤 기 현·최 재 시·강 영 환*
연세대 요업공학과 및 화학과
*핵연료 개발공단

(1980년 1월 14일 접수)

Defect Structure and Electrical Conductivity of Gadolinium Sesquioxide.

Ki Hyun Yoon, Jae Shi Choi, Young-Hwan Kang*
Dept. of Ceramic Eng. and Chemistry, Yonsei University
*Korea Nuclear Fuel Development Institute

(Received Jan. 14, 1980)

ABSTRACT

The electrical conductivity of polycrystalline Gd_2O_3 has been measured over the temperature range of 650 to 1000°C under the oxygen pressure range of 10^{-6} to 10^{2} torr. The oxygen pressure dependence of electrical conductivity, $\sigma \propto P_{O_2}^{1/n}$ is characterized by n value of about 5.3. The defect structure and the type of the oxide are controlled by triply ionized metal vacancies and holes.

Ⅰ. 서 론

란탄족 산화물의 확산 및 전기전도도 등과 같은 물리적 성질에 관한 연구는 Goldschmidt[1] 이래로 몇몇 연구가 이루어지고 있으나 이들 산화물의 결정 구조간의 진이 온도가 시료의 제조과정, 순도, 열처리 온도 및 시료를 만들 때 가해주는 압력에 따라 약간씩 변화를 보여주었다.

특히 Gd_2O_3에 대하여 Tare[2]는 고체 상태 기전력 측정 방법(solid state emf method)으로 전기 전도도를 600~900°C 및 $1\sim10^{-20}$atm 하에서 측정한 결과 이온성 반도성 임을 밝힌 바 있다. 그러나 Neumin[3]과 Samsnov[4]는 two probe method를 이용하여 400~1200°C 영역에서 산소 압력을 변화 시키면서 측정한 결과 전자성 반도성을 갖는다고 설명하였다.

특히 Wirkus[5]는 Gd_2O_3의 확산 실험으로 부터 산소가 결정 구조의 interstitial로 쉽게 확산된다고 하였으나 Miller와 Danne[6]은 결정 구조내에 있는 산소 공위(oxygen vacancy)로 산소가 쉽게 확산된다고 하였다.

본 연구에서는 650~1000°C 온도 범위와 $10^{-6}\sim10^{-2}$ torr의 산소 압력하에서 four probe method에 의하여 Gd_2O_3의 전기 전도도의 산소 압력 및 온도 의존성을 측정함으로서 Gd_2O_3의 결함구조, 결함이동 및 전기전도 기구를 규명하고자 한다.

Ⅱ. 실 험

1) 시료 제조

분광학적 순도(99.998%, American Potash & Chemical Co.)를 갖는 Gd_2O_3 분말을 600°C에서 6시간 동안 진공에서 열 처리하여 흡수하였을지도 모르는 H_2O 및 CO_2 등을 완전히 제거한 다음 500kg/cm² 의 압력하에서 1.2cm의 직경과 0.15cm 정도의 높이를 갖는 pellet를 만들었다. 이것을 상압하에서, 24시간 동안 1050°C에서 annealing한 후 급냉하여 연마한 후 실험에 사용하였다.

2) 실험 과정

전기 전도도 측정 장치 및 실험 과정은 이미 발표된 저자들의 논문[7~9]에 의거 standard four probe d.c. method

를 택하였다. 이때 전기 전도도의 계산은 Valdes[10]의 법에 의거하였다. 본 실험에 사용된 산소는 특급 $KClO_3$(Merck Co.)를 200~250°C에서 열 분해시켜 얻어진 산소를 $CaCl_2$ 및 P_2O_5관을 통과시킨 다음 포집하여 필요시에 사용하였다. 특히 본 실험에서는 산소 압력 10^{-6}~10^{-2}torr 하에서 시료 온도를 20~30°C 간격으로 650°C에서 1000°C까지 변화시키면서 전기 전도도를 측정하였으며, 일정한 온도에서 산소 압력을 10^{-6}~10^{2} torr까지 변화시키면서 전기 전도도를 측정하였다.

Ⅲ. 실험 결과 및 고찰

일반적으로 전기 전도도(σ)의 온도 의존성은 $\sigma=\sigma_0 \exp(-Ea/RT)$로 표시되며 이 식의 양변에 대수를 취하면 $\log\sigma=\log\sigma_0-Ea/2.303RT$ 와 같다.

그림 1은 $\log\sigma$를 $10^3/T$에 대하여 그린 것으로 전기 전도도의 온도 의존성을 알 수 있다. 전기 전도도는 산소 압력이 증가함에 따라 증가하였으며, 동일한 산소 압력하에서는 온도가 증가함에 따라 증가하였다.

전기 전도도의 산소 압력 의존성에 관한 식[11]은 $\sigma=K(T)P_{O_2}^{1/n}$으로 표시된다. 이 식의 양변에 대수를 취하면 $\log\sigma=\log K(T)1/nPO_2$로 표시할 수 있다.

그림 2는 $\log\sigma$를 $\log PO_2$에 대하여 그린 것이다. 이 그림의 기울기로 부터 n의 값을 구할 수 있으며, 전기 전도도의 산소 압력 의존성을 알 수 있다. 그림

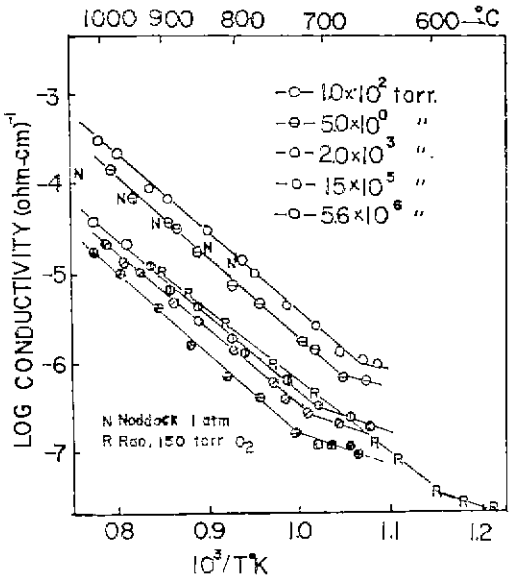

Fig. 1 log conductivity vs. $10^3/T°K$ for Gd_2O_3 under various oxygen pressures (torr.)

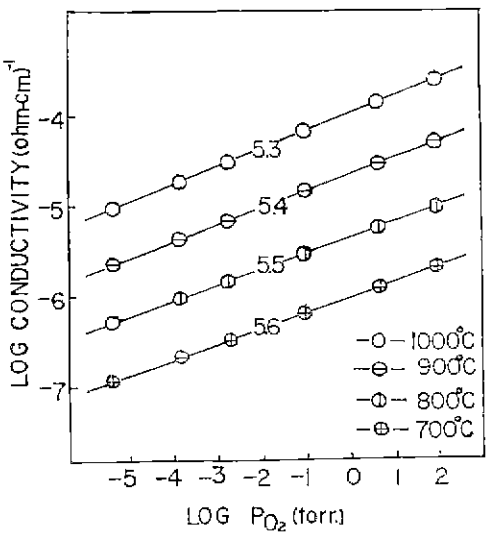

Fig. 2 log conductivity vs log Po_2 for Gd_2O_3 at various temperatures.

에서 보는 바와 같이 n의 값은 5.3~5.6이었다.

일반적으로 금속 산화물에서의 비 화학량론은 산소 압력에 좌우되며 비 화학량론적 결함(nonstoichiometric defects)은 산소 기체 분자와 금속 산화물 간의 상호 작용만에 의하여 생긴다고 할 수 있다. 금속 이온이 결핍된 산화물(metal deficient oxide)에서는 금속 공위(metal vacancy)가 주된 결함이 되며 M_2O_3형의 산화물에 대한 결함 반응(defect reaction)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$3/4O_2 \rightleftharpoons V_M^{\cdot\cdot\cdot}+3/2\ O_0$$

이 때 생성된 증성의 금속 공위(V_M')는 다음과 같이 차례로 여기되어 1가, 2가 혹은 3가의 음의 유효 전하(effective negative charge)를 갖는 금속 공위와 hole이 생성되며 이 hole은 결정내에서 이동하게 된다.

$$V_M^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftharpoons V_M^{\cdot\cdot}+h$$

$$V_M^{\cdot\cdot} \rightleftharpoons V_M^{\cdot}+h$$

$$V_M^{\cdot} \rightleftharpoons V_M^{\times}+h$$

따라서 산소가 Gd_2O_3의 결정 구조에 들어가 완전히 이온화 한 금속 이온 vacancy를 생성하고 hole이 생성되는 과정은 $3/4\ O_2 \rightleftharpoons 3/2\ O_0+V_M^{\cdot\cdot\cdot}+3h$ 과 같다. 질량 작용의 법칙에 의하여 $K_{V_M}^{\cdot\cdot\cdot}=[V_M^{\cdot\cdot\cdot}]P^3P_{O_2}^{-3/4}$의 식이 성립되고 $[V_M^{\cdot\cdot\cdot}]\propto P_{O_2}^{3/16}$ 혹은 $P\propto P_{O_2}^{3/16}$에 의하여 산소 압력 의존도를 나타낸다. 따라서 산화물의 결함 농도 변화는 온도와 산소 압력에 좌우된다.

즉 산소 압력이 증가함에 따라 과잉의 산소를 흡착하여 금속 이온 결함이나 hole을 생성할 때 그 산화물은 P형 반도성을 갖는다고 하다.

본 실험에서 얻은 산소 압력 의존도($1/n$)는 고온 영역에서 1.53이고 이 값은 이론적으로 구한 산소 압력 의존성(3/16)과 잘 일치한다. 그러므로 Gd_2O_3는 700°C 정도의 온도가 되면 증성의 금속 공위($V_M^{\prime\prime\prime}$)가 안정한 3가의 이온화 된 공위로 되며 이것이 전기 전도도에 기여한다고 할 수 있겠다. 그림 2에서 보는 바와 같이 낮은 온도에서 약간씩 산소 압력 의존도에 차이가 나는 것은 전자성 반도성에 이온성 반도성이 약간 기여하였기 때문이라고 할 수 있다. 이와 같은 분석 결과는 Gd_2O_3가 이온성 반도체라고 설명한 Tare의 논문과는 상반되며 RaO[12~13]나 Noddak[14~15] 등의 실험 결과 즉 전자성 반도체라고 설명한 사실과는 잘 일치한다.

고온 영역에서 보다도 저온 영역에서 산소 압력 의존성이 떨어지는 것은 열적으로 생성된 산소 이온들의 이온에 의한 이온성 반도성이 첨가되기 때문이다. 즉 희토류 산화물을 band width가 적은 값을 갖는다. 또한 금속 공위 주위에 있는 산소 이온들은 polarize되어 있으며, 이미 결정내에 존재하는 산소 결함(oxygen defect)으로 산화 이온이 이동하여 가는데 필요한 에너지를 감소시키게 됨으로서 산소 이온은 공위를 쉽게 hopping하게 되어 전기 전도성을 일부 갖게 된다고 하겠다. 이러한 결과는 Miller[6]의 실험 결과와 또한 일치한다.

Ⅳ. 결 론

1) Gd_2O_3는 일부 이온성 반도성을 가진 전자성 반도성을 갖는다.

2) 전자성 반도성은 온도가 증가함에 따라 P형 반도체의 특성을 보다 많이 갖는다.

3) 전기 전도도의 산소 압력 의존성은 1/5.3~1/5.6이다. 따라서 Gd_2O_3의 주된 결함 구조는 이온화된 금속 공위($V_M^{\prime\prime\prime}$)라 하겠다.

References

1. V.M. Goldschmidt, F. Ulrich and T. Barth, "Geochemistry Distribution Laws of the Elements (IV) Crystal Structure of the Oxides of the Rare Earth Metals," *Skr. Norske. Vid., Oslo, Mat. Naturv. K* 11, **117** (1925)
2. V.B. Tare and H. Schmalzried, "Ion and Electron Conductivity in Binary Oxides and Their Investigation with e.m.f. Measurement", *Physik. Chem N.F.*, **43**, 30 (1964).
3. A.D. Neuimin, V.B. Balakireva and S.F. Palguev, "Electrical Conductivity and Nature of the Conductance of Rare Earth Oxides," *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **209**, 1150 (1973)
4. G.V. Samsonov, I.Y. Gilman and A.F. Andreeva," Structure of Rare Earth Metal Oxide Films", *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **10**, 16 45 (1974)
5. C.D. Wirkus, M.F. Berard and D.R. Wilder, "Oxygen Diffusion in Gd_2O_3", *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 456 (1969)
6. A.E. Miller and A.H. Daane, "Preparation of a Type of Nonstoichiometric Rare Earth Oxide$_{n}$, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1955 (1965)
7. J.S. Choi and K.H. Yoon, "Electrical Conductivity of the Nickel-α Ferric Oxide System," *J. Phys. Chem.*, **74**, 1095 (1970)
8. J.S Choi K.H. Kim and Y.H. Kang," Conductivity of Cadmium Oxide," *J. Phys. Chem.*, **81**, 2208 (1977)
9. Y.H. Kang, J.S. Choi and K.H. Yoon, "Defect Structure and Electrical Conductivity of Heavy Rare Earth Sesquioxdes," *Yonsei Nonchong* in press
10. L.B. Valdes, "Resistivity Measurements on Germanium for Transistor", Proc. IRE, **42**, 420 (1954)
11. H.H.V. Baumbach and C. Wagner, "Electrical Conductivity of ZnO and CdO", *Z. Phys. Chem.*, (B), **22**, 199 (1933)
12. G.V. Subba RaO, S. Ramba and C.N. Ramachandra RaO, "Electical Transport in Rare Earth Oxide", *J. Solid State Chem.*, **2**, 377 (1970)
13. H.J. Borchart, "Oxidation of Y_2O_3", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 711 (1964)
14. W. Noddak and H. Walch, "Electrical Conductivity of Oxides," *Z. Electrochem.*, **63**, 269 (1959)
15. W. Noddak, H. Walch and W. Dobner," Conductivity Measurements on Rare Earth Metal Oxides", *Z. Phys. Chem.*, **211**, 180 (1959)