

Yb₂O₃의 전기 전도도

강영환*, 최재시, 윤기현

*한국에너지연구소, 연세대학교

(1981년 1월 14일 접수)

Electrical Conductivity of Ytterbium Sesquioxide (Yb₂O₃)

Yung-Hwan Kang*, Jae-Shi Choi and Ki-Hyun Yoon

[†]Korea Advanced Energy Research Institute and Yonsei University

(Received Jan. 14, 1981)

ABSTRACT

The electrical conductivity of highly pure polycrystalline Yb₂O₃ has been measured from 650 to 1050°C under oxygen pressure range of 10⁻⁶ to 10² torr. The conductivity dependence of oxygen pressure in the temperature region from 750 to 1050°C is approximated by $\sigma \propto P_{O_2}^{1/5.3}$. This shows that the conduction mechanism is associated with doubly ionized metal vacancies.

Fairly low activation energy and the lack of oxygen pressure dependence are found over the temperature range of 650 to 750°C. The conduction mechanism can be explained by not metal vacancies, but hopping oxygen ions in the oxide.

1. 서 론

일반적으로 산화물의 전기 전도성에 있어서 가장 중요한 문제는 전도 운반체 (conduction carrier)가 이온인가 전자인가에 따라 반도체성이 이온성 혹은 전자성으로 구분될 수 있다. 란탄계 산화물은 순수한 전자성 전도체¹⁻³⁾라는 이론, 완전한 이온성 전도체³⁾라는 이론 또는 일부 이온성을 포함한 전자성 전도체⁴⁻⁶⁾라는 이론 등 서로 상반된 이론이 제기되고 있다.

그리하여 이들의 전기 전도 기구는 완전한 체계가 자리있지 못하고 있는 실정이다. 그 예로 Noddak⁶⁾은 1atm 및 875~1573°K 온도 영역하에서 two probe method를 이용하여 순도가 99~99.5%인 일부 란탄계 산화물의 전기 전도성은 주로 전자성에 기인하며 0.01% 이하의 이

온성을 갖고있다고 보고하였다. 그러나 Tare³⁾는 solid state emf method로 전도도를 600~900°C 및 1~10⁻²⁰ atm 하에서 순도 99.9%의 Sm₂O₃ 및 Gd₂O₃에 대하여 측정할 결과 이들은 완전한 이온성 반도체임을 밝힌바 있다.

란탄계 산화물의 물성에 있어서 몇몇 산화물(예, PrO₂, PrO₃, CeO₂ 등)을 제외하고는 이들 산화물의 정확한 산소 확산 기구 및 전기 전도도에 관한 연구가 부진하였다.

따라서 본 연구에서는 증 란탄계 산화물의 일종인 Yb₂O₃의 전기전도기구를 규명하는데 그 목적이 있다.

2. 실험

1. 시편 제조

American Potash & Chemical Co.의 분광학적 순도 (99.998%)를 갖는 Yb_2O_3 분말을 $600^\circ C$ 에서 6시간 동안 진공속에서 열처리하여 흡수하였을지도 모르는 H_2O 및 CO_2 등을 완전히 제거한 다음 500 kg/cm^2 이 압력으로 두께가 약 1 cm 정도의 pellet 을 만들었다.

이것을 $1050^\circ C$ 및 대기압하에서 24 시간동안 소결한 후로 (furnace)에서 꺼내 상온에서 냉각시켰다. 이렇게 만든 시료를 $0.1 \text{ cm} \times 0.8 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ 의 크기로 자르고 이 직육면체 시료에다 drill로 4개의 구멍을 파서 four probe method 를 위한 hole 로 사용하였다.

2. 전기 전도도의 측정

전기 전도도 측정 장치 및 실험과정은 이미 발표된 저자들의 논문⁷⁻⁸⁾에 의거 standard four probe d. c. method 를 택하였으며 시편과 전극과의 접촉은 drill로 판 시편의 구멍에 전극의 백금선을 촘촘히 접촉한후 온도 변화에 구애됨이 없이 일정한 ohmic contact 를 유지하도록 하였다.

이때 전기 전도도의 계산은 Valdes 의 이론⁹⁾에 의거하였다.

본 실험에서는 $600 \sim 1050^\circ C$ 의 온도 범위와 $10^{-5} \sim 10^2$ torr 의 산소 분압하에서 산소 압력 의존성 및 온도 변화에 따른 전기 전도도를 측정하였다.

3. 실험결과 및 논의

Fig. 1은 Yb_2O_3 의 전기 전도도의 온도 의존성을 도시한 것으로서 전기 전도 도는 산소 압력이 증가함에 따라 증가하였다. 그러나 동일한 산소 압력하에서 온도의존성이 큰 영역과 작은 영역이 나타났으며, 온도의존성이 전환되는 온도 (약 $700^\circ C$)도 산소 압력 변화에 의존함을 보여준다. Fig. 1로 부터 구한 활성화 에너지를 Table I에 수록하였다. 이 표에 의하면 활성화 에너지는 고온 영역의 값이 저온 영역의 값보다 크게 나타났다.

일반적으로 전기 전도도의 산소 압력 의존성은 일정한 온도에서 $\log \sigma = \log K(T) + 1/n \text{ Po}_2$ 로 표시할 수 있다. 여기에서 σ 는 전기 전도도이며 $1/n$ 은 산소 압력의존도를 나타낸 것이다.

Fig. 2는 일정한 온도에서 산소 압력 변화에 따른 전기 전도도의 변화를 나타낸 것으로서 온도가 증가됨에 따라 n 의 값은 5.3에서 5.6으로 변하였다. 즉 온도가 증가함에 따라 산소 압력 의존성 ($1/n$)은 감소하는 것으로 나타났다. 약 $700^\circ C$ 이상의 온도 영역에서의 전기 전도도는 산소 압력이 증가함에 따라 증가하는 것으로 보아 전자성 반도체임을 알 수 있다. 그러나 산소 압력 변화에 따라서 활성화 에너지가 약간씩 차

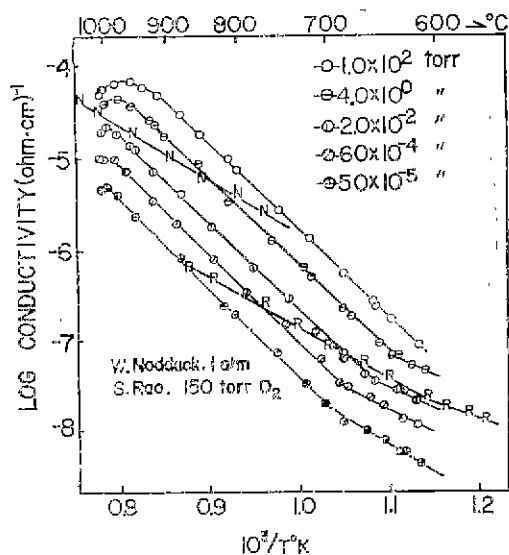
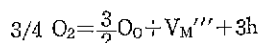


Fig. 1. Log conductivity vs. $10^3/T$ °K for Yb_2O_3 under various oxygen pressures (torr.).

Table I. Activation Energies for Yb_2O_3 at Various Oxygen Pressures

Sample	P_{O_2} (torr.)	Activation Energy (Kcal/mole)	
		Low Temp. Region	High Temp. Region
Yb_2O_3	1.0×10^2	(< $700^\circ C$)	(> $700^\circ C$)
	4.0×10^0	17.8	44.2
	2.0×10^{-2}	19.7	44.5
	6.0×10^{-4}	20.0	45.0
	5.0×10^{-5}	23.2	45.6
		23.5	46.2

이가 나고 산소 압력 의존성이 온도 증가에 따라 증가하는 것으로 보아 순수한 전자성 전도를 하지 않는 것으로 볼 수 있다. 약 $700^\circ C$ 이상의 온도에서는 산소 압력 의존도가 약 1/5.3의 값을 가지므로 이는 산소가 Yb_2O_3 의 결정 구조에 들어가 metal vacancy 를 생성하고 이로 인한 hole 이 생성하는 과정은 다음과 같이 쓸 수 있다¹⁰⁾.



이식에 mass action law 를 적용하면

$$K_{V_M'''} = [V_M'''] P^{3/4} P_{O_2}$$

$$[V_M'''] \text{ 혹은 } P \propto P_{O_2}^{3/16}$$

따라서 시료가 $700^\circ C$ 이상에 상당하는 에너지를 받

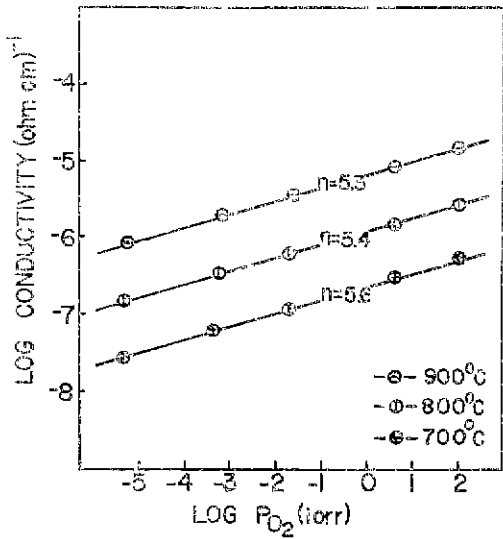


Fig. 2. Log conductivity vs. log P_{O2} for Yb₂O₃ at various temperatures.

으면 중성의 금속 공위 (V_M^{*})가 안정할 3 개의 이온화된 공위로되어 전기 전도도에 기여한다고 하였으며 1/5.3 으로부터의 약간의 편차는 일부 이온성이 부여되기 때문이라고 할수 있다. 이와같은 결과는 전도기구가 이온성이라고 설명한 Tare³³의 결과와는 상반되며 RaO⁴³ 나 Noddak⁵⁵의 결과 즉 전자성 반도체라고 설명한 사실과는 잘 일치한다.

일반적으로 탄탈계 산화물에서는 다른 금속 산화물과 달리 산소가 극히 이동하기 쉽고 금속 원자는 이동할수 없음이 알려져 있다¹¹⁻¹²⁾ 특히 Eyring¹¹⁾은 400°C 에서도 산소의 이동도가 크고 양이온 격자의 이동도는 1200°C 정도의 온도에서도 이동하기 어렵다고 밝혔다.

탄탈계 산화물의 반도체성은 위와 같은 사실 이외도 다음과 같은 점에 의거하여 이온성 반도체의 성격을 갖는다고 할수 있다.

첫째 일반적으로 탄탈계 산화물의 전기 전도도의 산소 압력 의존성은 산소 압력이 비교적 큰 영역 (>10⁻⁶ torr)이 작은 영역보다 산소 압력 의존성이 더 크다^{6, 12)}.

둘째 이들 산화물의 전기 전도도는 ac로 측정하였을 때와 dc로 측정하였을 때 차이가 난다. 특히 온도가 높은 영역(700°C 이상)이 낮은 영역보다 차이가 많이 난다¹⁰⁾.

이와같은 점에서 두개의 서로다른 온도 의존성을 갖는것은 결정의 상 변화에 기인된 것이 아니고 전도 기

구의 차이에 의한 것이라 할수 있다. 그러므로 700°C 이상의 영역에서 보다 더 산소 압력 의존성이 떨어지는 것은 거의 얼적으로 생성된 이온들의 이동에 입각한 전기 전도에 의존하고 산소 압력이 증가하더라도 높은 온도가 되어야 충분히 금속 공위가 이온화를 통하여 전기 전도성에 기여할수 있다고 하겠다.

따라서 Table 1 에서와 같이 저온 영역에서 보다 고온 영역에서 더 큰 활성화 에너지 값을 갖는 것은 defect 생성에 필요한 에너지와 이온성 전도체의 이동에 필요한 에너지 값을 포함하고 있기 때문이라고 하겠다. 약 700°C 이하의 온도 영역에서 낮은 활성화 에너지 값을 나타내는 것은 이들 탄탈계 산화물의 band gap 이 작고 또한 금속 공위 근처에 있는 산소 이온들이 polarize 되어있어 이미 결정내에 존재하는 소수의 산소 결함으로 산화 이온이 이동하여 가는데 필요한 에너지를 감소시키게 퍼뜨려서 산소 이온은 공위를 쉽게 hopping 하여 전기 전도성을 갖는다고 하겠다. 이러한 결과는 Milper¹²⁾의 실험 결과와 일치한다.

4. 결 론

Yb₂O₃는 약 700°C 이상의 온도 영역에서는 이온화한 금속공위로 인한 전자성 반도체성을 가지며 P형 반도체성 특성을 나타낸다.

약 700°C 이하의 온도 영역에서는 파잉으로 존재하는 산소 이온이 hopping 하므로서 이온성 반도체성을 갖는다.

References

1. A. D. Neumin, 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)
2. G. V. Samsonov, I. Y. Gilman and A. F. Andreeva, "Structure of Rare Earth Metal Oxide Films", Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg Mater., 10, 1645 (1974)
3. V. B. Tare and H. S. Schalzried, "Ion and Electron Conductivity in Binary Oxides and Their Investigation with e. m. f. Measurements. Physik. Chem. N. F., 43, 30 (1964)
4. G. V. Subba Rao, S. Ramda, P. N. Mehrotra and C. M. Ramachandra Rao, "Electrical Transport in Rare-Earth Oxides", J. Solid State Chem., 2, 377 (1970)
5. W. Noddak and H. Walch, "Electrical Conducti-

- vity of Oxides", *Z. Electrochem.*, **63**, 269 (1959)
6. T.H. Estell and S.N. Flengas, "Electrical Properties of Lanthanum Oxide-Calcium Oxide Solid Electrolytes", *J. Electrochem Soc.*, **116**, 771 (1968)
 7. J.S. Choi and K.H. Yoon, "Electrical Conductivity of the Nickel Oxide- α Ferric Oxide System", *J. Phys. Chem.*, **74**, 1095 (1970)
 8. K.H. Yoon, J.S. Choi and Y.H. Kang, "Defect Structure and Electrical Conductivity of Gadolinium Sesquioxide", *J. Kor. Cer. Soc.*, **17**(1) 5(1980)
 9. L.B. Valdes, "Resistivity Measurements on Germanium for Transistor", *Proc. IRE*, **42**, 420 (1954)
 10. C.D. Wirkus, M.F. Berard and D.R. Wilder, "Oxygen Diffusion in Gd_2O_3 ", *J. Am. Cer. Soc.*, **52**, 456(1969)
 11. L. Eyring and B. Holmberg, "Nonstoichiometric Compounds", (R. Ward ed.) *Am. Chem. Soc.*, Washington, D.C., 1963, p.46
 12. N.M. Tallan and R.W. Vest, "Electrical Properties of Defect Structure", *J. Am. Cer. Soc.*, **49**, 401 (1966)
 13. A.E. Müller and A.H. Daanee, "Preparation of a Type of Nonstoichiometric Rare Earth Oxide." *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1955 (1965)