

초이온도전체 β - Ag_3SI 의 단결정 육성과 결정구조 해석

조남웅, 유광수, 정형진

한국과학기술연구원, 세라믹스연구부, 서울, 136-791

Single crystal growth and structure analysis of superionic conductor β - Ag_3SI

Nam Woong Cho, Kwang Soo Yoo and Hyung Jin Jung

Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

요 약 초이온도전체 β - Ag_3SI 단결정을 AgI 와 Ag_2S 의 혼합물을 반응시켜서 열처리하여 얻었다. 성장시킨 단결정은 직경 $200\mu\text{m}$ 정도의 구상으로 성형시켰다. 실온에서 X-선 단결정 해석법을 이용하여 정밀한 결정구조 해석을 행했다. 이들 결정구조의 해석결과 β - Ag_3SI 의 Ag^+ 는 6-배위의 3c자리보다 4-배위의 12h자리에 점유함이 밝혀졌다. Ag^+ 의 확률밀도분포(probability density function)로부터 [110]방향에서 Ag^+ 의 one-particle potential (o.p.p.)을 계산하였다. β - Ag_3SI 구조의 (001)면에서 Ag^+ 가 확산에 필요한 활성화에너지는 0.012eV 라는 것이 o.p.p.곡선에 의해 계산되었다.

Abstract Single crystals of the superionic conductor β - Ag_3SI were prepared by thermal treatment from the reactant mixture of AgI and Ag_2S . The growing single crystals were made to spherical shape of $200\mu\text{m}$ in diameter. The detailed structure analysis has been carried out by X-ray single crystal method at room temperature. These structure analyses revealed that Ag^+ in β - Ag_3SI distribute on 12h site of 4-coordination in preference to 3c site of 6-coordination. The effective one-particle potential (o.p.p.) of Ag^+ along [110] direction was evaluated from the probability density function(p.d.f.) Activation energy calculated from the o.p.p. curve has been found to be 0.012 eV for the diffusion of Ag^+ on (001) plane in the β - Ag_3SI structure.

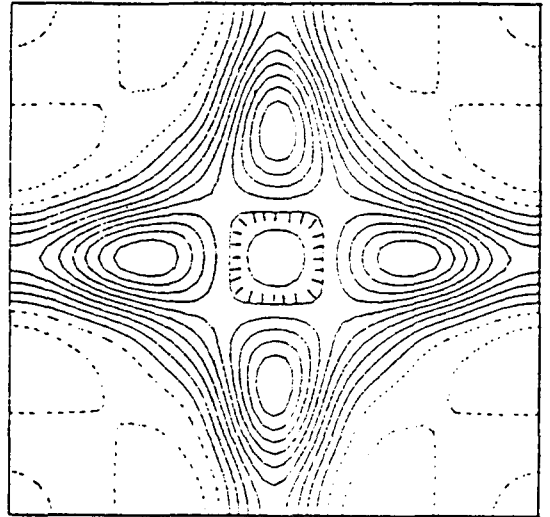
1. 서 론

이온도전체의 전기전도는 전자, 전공(electron hole)이 아닌 주로 격자중 이온의 공공(vacancy) 혹은 격자간에 존재하는 이온에 의

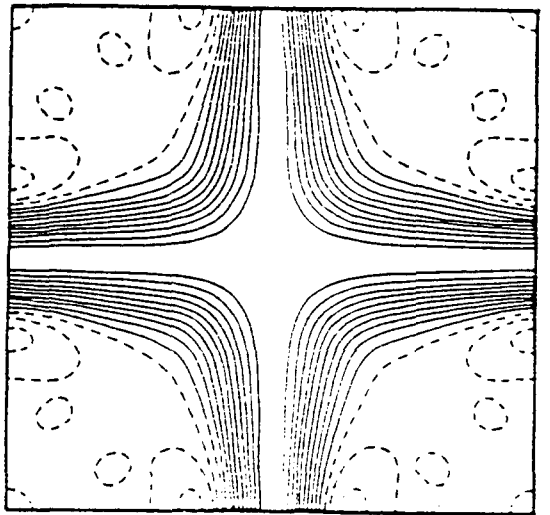
하여 전도된다. 용점보다 낮은 온도에서 고체중의 이온에 의한 전기전도도가 $10^{-3}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 이상이고, 활성화 에너지도 10^{-1}eV 보다 작은 초이온도전체[1]의 연구가 활발히 진행되고 있다. 고체전해질은 전기화학적으로 고체전지로

의 응용이 가능하며, 재료의 경량화와 고체화로서 신뢰성과 수명이 현저하게 향상될 수 있다. 또한 표면에서의 액상 혹은 기상과의 반응으로 내부 이온전도의 기능을 이용해서 연료전지와 가스감지센서에 응용을 가능케한다. 고체 전해질의 연구에 있어서 Ag^+ 의 평균구조를 갖는 α -AgI가 Tubandt[2]에 의해 용점이하 온도에서 보다 높은 직류전기 전도도를 나타내는 것이 일찌기 확인되었다. B. Reuter[3-5]는 AgI와 Ag_2S 를 가열반응시켜 중간생성물 Ag_3SI 을 얻을 수 있었다고 보고했다. Ag_3SI 는 300K에서 Ag^+ 의 전도도가 $1 \times 10^{-2} (\Omega \cdot cm)^{-1}$ 을 나타내며[4], 519K 이상에서 α -AgI-형 결정구조를 갖는 것으로 알려져 있으나[6], 그들의 단결정을 얻기 곤란한 이유로 AgI, Ag_2S 에 비해 결정구조 해석의 연구가 많이 진행되지 못하고 있다. 종래 Ag_3SI 의 결정은 브릿지만법(Bridgman method)에 의하여 얻지만, 시료의 용융상태에서 Ag가 용융체 하부에 침강되어, 생성물 중 Ag, AgI와 Ag_2S 가 분상으로 석출됨으로 단결정을 얻기 힘들며, 단결정을 얻기 위한 연구가 진행되고 있다[7].

초이온도전체 α -AgI와 β - Ag_2S 의 결정구조의 특징은 Fig. 1의 Fourier synthesis에 잘 나타나 있다[8,9]. α -AgI는 $Im\bar{3}m$ 의 공간군을 갖으며, $12d(1/4, 1/2, 0)$ 의 자리에 격자단위당 2개의 도전이온인 Ag^+ 이 존재하고, $2a[(0,0,0), (1/2, 1/2, 1/2)]$ 자리에 I 이온이 점유하여, Ag^+ 는 I 이온과 4-배위한다. AgI에서 Ag^+ 의 전자밀도는 $12d$ 자리에 국재함(localization)을 알 수 있다(Fig. 1-a). 이에 비해 β - Ag_2S 의 전도이온인 Ag^+ 는 단위격자당 4개가 존재함으로 Ag^+ 간의 정전하적(electrostatic) 반발로 인하여 Ag^+ 는 $12d$ 에는 비국재하여, 6b의 자리와 그 외의 점유가 가능한 자리에도 분포되어지는 것으로 판단된다(Fig. 1-b). 이들의 중간화합물인 β - Ag_3SI 에서 Ag, AgI와 Ag_2S 의 분상이 존재하지 않는 단결정을 얻고, 이러한 단결정으로 보다 정확한 결정구조 해석을 함으로써, 단



(a)



(b)

Fig. 1. Comparison of partial Fourier synthesis of the scattering density for Ag in (100) for a) α -AgI at 573K and b) β - Ag_2S at 598K.

위격자층 3개 존재하는 Ag⁺의 점유자리와 열적거동이 어떻게 주어지는가에 관점을 두고 실험이 진행되었다.

2. 실험방법

AgI 혹은 Ag₂S가 석출되어 있지 않은 단결정을 얻기 위하여, 합성과정에서 우선 원료 AgI와 Ag₂S의 혼합분말을 고체반응시키고 열처리하여 그들을 평가함으로써 안정한 단결정의 합성조건을 검토하였다. AgI(234.79g)와 Ag₂S(247.83g)를 1:1 몰비로 평량한 후, 아세톤을 사용하여 불밀중에서 1일동안 습식혼합하고, 혼합분말(AgI+Ag₂S)을 직경 5mm의 투명 석영 유리관에 진공봉입한 다음, 923K에서 3일동안 반응시켰다. 열처리의 제1방법으로 반응생성물을 얼음물에 급냉하여 α -상이 안정한 873K에서 3일간 열처리한 후 또 다시 얼음물에 급냉하여 β -상이 안정한 473K에서 3일간 열처리(annealing)하였다. 열처리의 제2방법으로는 반응 후 로내에서 실온까지 서냉시켰다. 이리하여 얻어진 생성분말의 동정 및 시간 경과에 따른 변화는 분말 XRD로 조사하였다.

분말의 Ag₃SI를 직경 5mm와 두께 2mm로 정제(pellet)화한 후 용점근방(1023K)에서 반응시킨 후 제1의 열처리방법을 통하여 정제표면에서 결정을 얻을 수 있었다. 분리된 단결정은 4-축형 자동회절장치(four-circle X-ray diffractometer)로써 회절반사 강도를 측정키 위해 Fig. 2와 같은 장치내에서 풍력으로, 1주일동안 회전시켜 직경 약 200 μ m의 구상으로 성형하였다.

이들 구상단결정의 비정질화한 표면은 화학적 처리를 통하여 제거하였다. Fig. 3은 본 연구에서 이루어진 결정구조 해석의 절차를 나타내고 있다. 구상 단결정의 회절반사의 적분강도 측정은 4-축형 자동회절장치(RIGAKU AFC5FOS : 60kV, 200mA)에서 Mo-K α 선

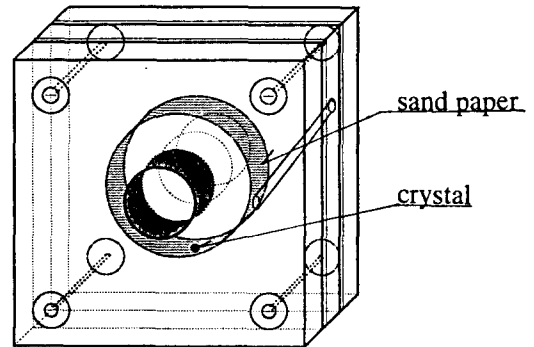


Fig. 2. Apparatus for making to spherical shape crystal.

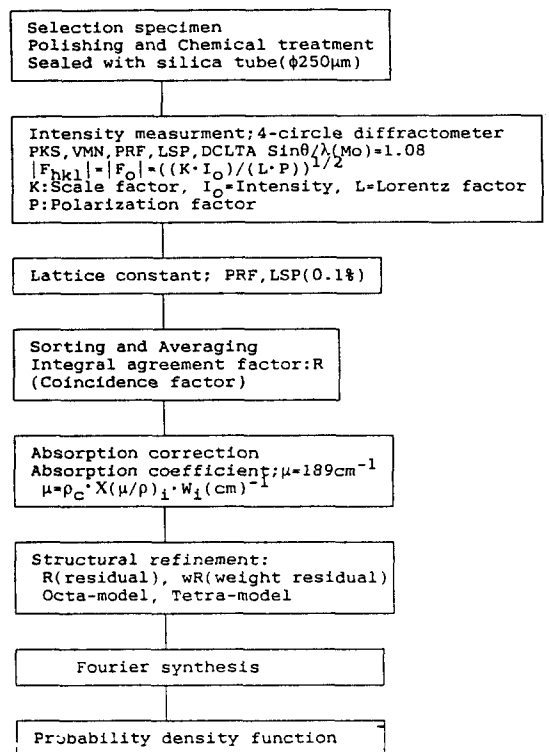


Fig. 3. Experimental procedure for the crystal structural analysis in β -Ag₃SI.

(0.7107 Å)을 선원으로 2θ 가 $10^\circ \sim 100^\circ$ 의 범위로 측정되어졌다. Mo-K α 선의 단색화는 흑연(graphite) 결정이 이용되었다. AFC5FOS 프로그램의 PKS와 VMN으로 대략의 격자정수와 결정축을 조정하고, PRF와 LSP에 의해서 정밀한 격자정수를 얻어, DCLTA로 회절적분 강도를 측정하였다. 적분강도의 분류와 등가반사로의 평균과정에서 총사반수는 292개이고, 해석계산에는 회절강도가 3σ (σ : 표준편차) 이상의 62개의 등가회절반사가 쓰여졌다. 이 과정에서 회절반사의 일치인자 R(integral agreement factor, coincidence factor)가 얻어졌다. X-선 흡수보정(absorption correction)후 Octa-model과 Tetra-model로써 구조해석의 계산을 하여 신뢰인자(Residual), Fourier synthesis, 확률밀도분포(p.d.f.) 등의 결과를 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정구조 해석용의 구상 단결정제작

혼합분체(AgI+Ag₃SI)를 923K의 반응온도에서 3일간 반응시켜, 급냉시킨 생성물의 XRD pattern은 Fig. 4-a에 나타나있는 것과 같이 α -Ag₃SI 이었다. 1주후에는 아직 α -Ag₃SI의 단일상이었지만 합성으로부터 1개월이 경과하면 Fig. 4-b와 같이 AgI와 Ag₃S가 생성되어 있었다. 원료혼합제를 반응시켜 α -상의 온도역(873K)에서 열처리(annealing)하고 얼음물에 급냉하여, 473K에서 3일간 열처리한 것은 Fig. 4-c와 같이 β -Ag₃SI의 단일상이었다. 873K에서의 열처리 과정과 급냉을 생략하여 로내에서 냉각한 시료도 Fig. 4-d처럼 β -Ag₃SI 단일상이었다. 그러나 1개월 경과 후 급냉한 시료는 Fig. 4-c와 같은 pattern의 변화가 없는 β -Ag₃SI 단일상이었으나, 로내에서 냉각한 시료는 Fig. 4-e와 같이 AgI와 Ag₃S가 분상되어 혼재하고 있다는 것을 확인할 수 있었다. 안정한 단결정

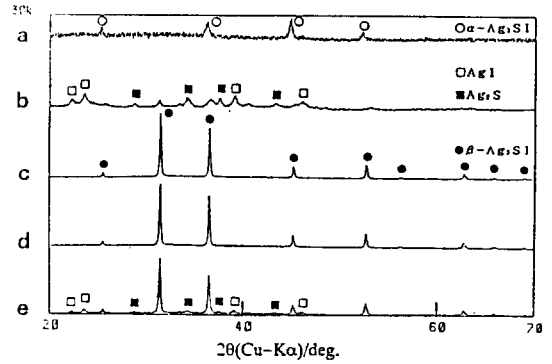


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of product. a) Powder quenched into ice water, b) Sample a) after 1 month, c) Powder annealed at the temperature of 873K and 473K after quenching, d) Powder cooled down to room temperature in furnace and e) Sample d) after 1 month.

을 얻기 위해 제1의 열처리 방법을 통하여 Ag₃SI 소결체로 1023K에서 정제표면만을 용융시켜 같은 방법의 열처리로 정제표면에서 결정을 얻을 수 있었다. 결정은 흑색으로 약 1.2mm×1.2mm×1 mm 크기의 단결정이 몇몇개가 응집되어 입계로 나누어져 있었다. 이들 단결정을 분리하여 X-선 진동사진과 precession camera에 의하여 측정된 결과 β -Ag₃SI 단일상임을 확인했다. 4-축형 X-선 회절계(4-circle X-ray diffractometer)를 이용한 정밀한 적분회절 강도의 측정을 위해서는 직경 약 200 μ m의 구상 단결정이 필요하다. Ag₃SI는 경도가 낮으므로 Fig. 2와 같은 성형기내에서 회전시키면 성형기 내부의 sand paper와 결정과의 마찰로 인하여 구상으로의 성형은 가능하지만 그들 표면에 있어서 비정질화 또는 다결정화되는 것이 X-선 진동사진에 의해서 알게 되었다(Fig. 5-a). 이들 결정을 Ar 분위기에서 석영 튜브에 봉입 후 673K에서 열처리해도 비정질의 표면은 정질화되지 않는 것을 X-선 진동사진으로 알 수 있다. 이들 표면을 제거하기

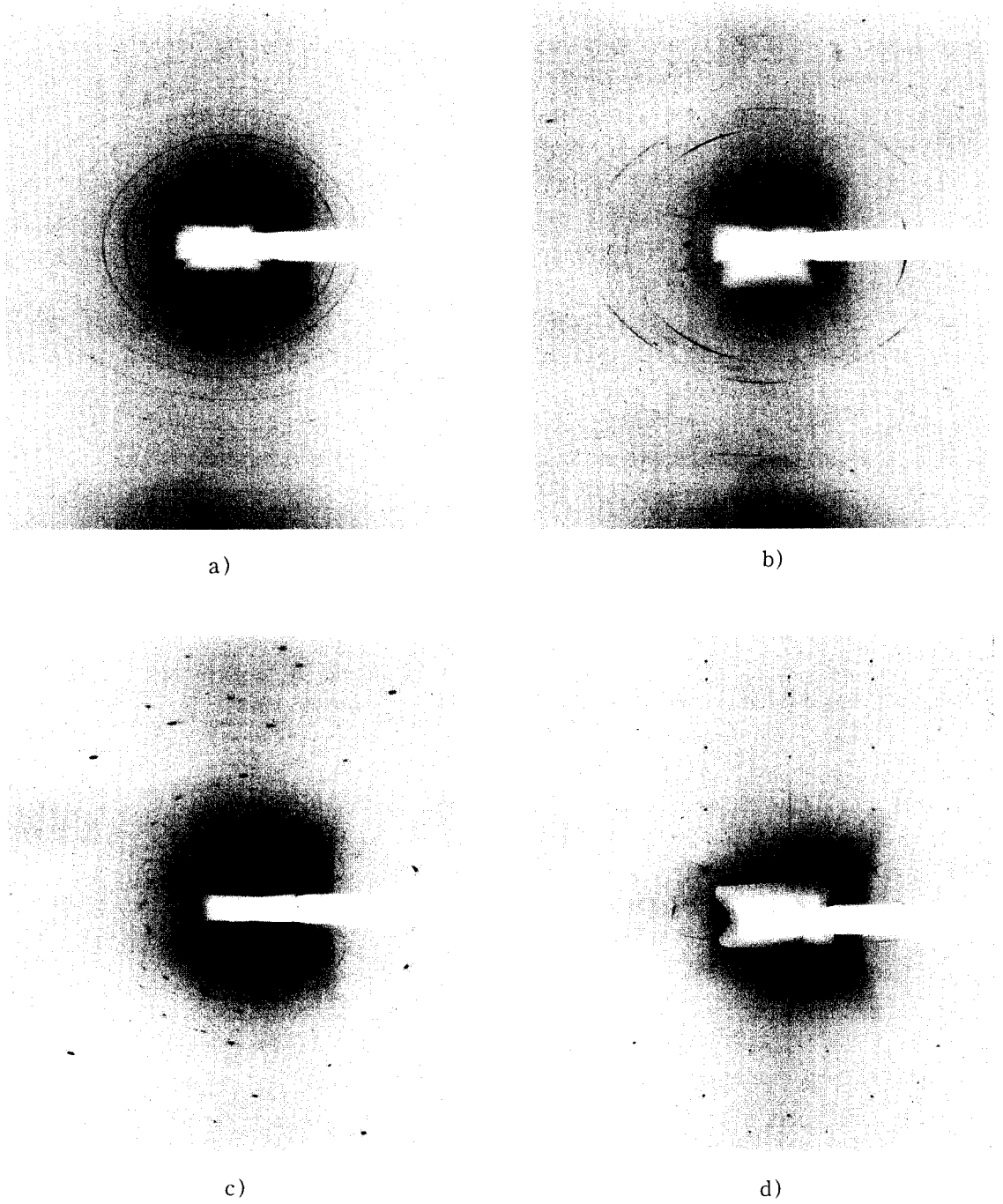


Fig. 5. Patterns of X-ray oscillation photography in spherical crystal after chemical treatment; a) no treatment, b) hot HNO_3 , c) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and d) HNO_3 .

위해 화학적 처리방법을 검토하였다. Ag_3SI , Ag_2S 와 AgI 의 각 분말이 질산(HNO_3)과 sodium thiosulfate($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 용액에서 용해의 정도를 측정하였다. 이 결과를 기초로 하여 구상결정의 표면을 균등히 용해 반응시키기 위해 둥근 플라스크 내에서 구상결정을 회전진동시키면서 화학적으로 표면을 제거하였다. 끓는점(boiling temperature) 가까이의 HNO_3 로 구상결정을 처리하면 Ag_2S 는 용해되지만 AgI 가 석출되어 AgI 의 본래의 색인 황색으로 결정표면의 색이 변하고, 그들의 X-선 진동사정도 AgI 의 pattern이 나타난다(Fig. 5-b). 이 결정을 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 용액으로 처리하면 표면의 AgI 는 제거되고, 구표면 내부의 미반응 Ag_2S 가 내부에 있던 Ag_3SI 결정 표면에 석출되어 Ag_2S 에 의한 spot와 Ag_3SI 의 spot가 나타난다(Fig. 5-c). Ag_2S 는 상온의 HNO_3 로써 반응용해시켜, Fig. 5-d와 같이 Ag_3SI 만의 pattern을 가진 구상 단결정을 얻을 수 있다.

3.2. 4-축형 X-선 회절계를 이용한 결정구조 해석

이들 구상 단결정을 4-축 X-선 회절장치에 의하여 Fig. 3과 같은 순서로 구조해석을 진행하였다. 단결정을 구상으로 성형한 결과 적분 회절 강도의 측정에 있어서 등가반사면들 사이의 적분일치인자 $R=0.023$, $R_w=0.026$ 이라는 양질의 회절강도를 측정할 수 있었다. β - Ag_3SI 의 격자정수는 실온에서 4.904 \AA 이고, X-선 흡수보정시 흡수계수(absorption coefficient)는 $\mu=189\text{cm}^{-1}$ 이었다. 본 실험에 있어서 β - Ag_3SI 상의 Ag^+ 의 위치는 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ 의 공간군에서 가장 공간(cavity)이 큰 $3c(1/2, 1/2, 0)$ 또는 $12h(x, 1/2, 0)$ 자리로 구조해석 계산을 행하였다. 그리고 I와 S의 이온은 $1a(0, 0, 0)$ 와 $1b(1/2, 1/2, 1/2)$ 에 위치시켰다. Ag^+ 의 온도인자에 있어서 $3c$ 에 점유시킬 경우(Octa-model)에는 비조화 온도인자 $T_{\text{anharmonic}} = \exp[-\sum\sum\beta_{jk}h_jh_k/2 + \sum\sum\sum\gamma_{jkl}h_jh_kh_l/6$

$-\sum\sum\sum\delta_{jklm}h_jh_kh_l/24]$ 로써, $12h$ 점유의 경우(Tetra-model)에는 온도인자 $T_{\text{anisotropic}} = \exp[-\sum\sum\beta_{jk}h_jh_k/2]$ 로써 계산하였다. 두 모델에서 I와 S의 이온의 온도인자 T는 등방적(isotropic) 열진동으로 계산하였다. 본 실험에서 Octa-model과 Tetra-model에 의한 구조해석 결과는 Table 1, 2에 나타나 있듯이 신뢰인자 $R = \sum|F_o^2 - F_c^2| / \sum F_o^2$ 은 0.032와 0.021의 결과를 얻었다. 이와 같은 결과로부터 Ag^+ 은 4-배위($12h$) 자리를 중심으로 비등방적 열진동으로 분포한다고 판단할 수 있다. Fig. 6-a는 본 실험에서 얻어진 β - Ag_3SI 의 Fourier synthesis의 (100)면을 나타내고, 그것은 α - AgI 와 β - Ag_2S 의 pattern과는 다르게 Ag^+ 의 밀도가 $3c$ 에서 가장 높게 나타난다. 이와같은 현상은 Fig. 6-b에 나타나 있는 것과 같이 실제로 Ag^+ 는 $12h$ 자리($x=0.4042$)를 차지하며,

Table 1

Refined atomic parameters and temperature factors in the Octa-model

Atom	Parameter	296K
$\text{Ag}(3c)$ $1/2, 1/2, 0$	occupancy	1.0
	$\beta_{11} = \beta_{22}$	0.196(1)
	β_{33}	0.029(4)
	$\sigma_{1111} = \sigma_{2222}$	0.001(8)
	δ_{3333}	0.000(0)
	δ_{1122}	0.005(4)
	$\delta_{1133} = \delta_{2233}$	0.000(1)
$\text{I}(1a)$ $0, 0, 0$	occupancy	1.0
	B	3.26
$\text{S}(1b)$ $1/2, 1/2, 1/2$	occupancy	1.0
	B	2.74
Residual	$R(F^2)$	0.032
Weighted residual	$R_w(F^2)$	0.035

Table 2
Refined atomic parameters and temperature factors in the Tetra - model

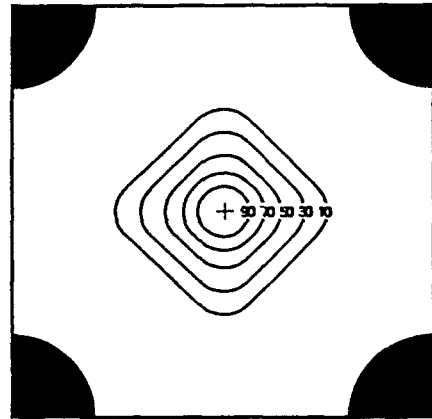
Atom	Parameter	296K
Ag(12h) x,1/2,0	occupancy	0.25
	x	0.404(2)
	β_{11}	0.121(9)
	β_{22}	0.085(8)
	β_{33}	0.026(5)
I(1a) 0,0,0	occupancy	1.0
	B	3.36
S(1b) 1/2,1/2,1/2	occupancy	1.0
	B	2.73
Residual	R(F ²)	0.021
Weighted residual	R _w (F ²)	0.022

그것의 분포가 공간에서 중복됨으로써 외견상 3c자리가 가장 높게 보이는 것으로 생각된다. Ag⁺의 열진동의 방향성은 Table 2에 나타나 있듯이 <100>방향이 가장 큰 것을 알 수 있다. 열진동의 온도인자를 Fourier 변환에 의해 전자 및 원자의 확률밀도분포(p.d.f.)가 구해지고, 식(1)[10]을 이용하여 one - particle potential을 얻을 수 있다.

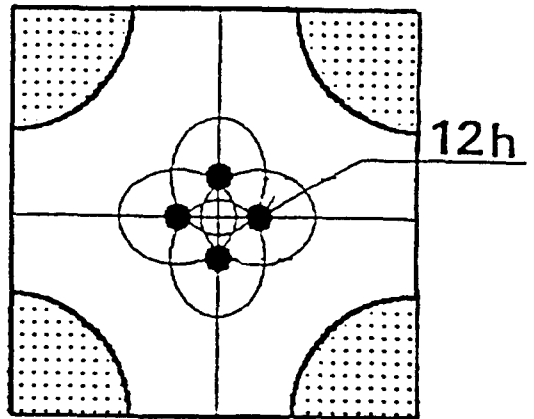
$$V(r) = V_0 - KT \cdot \ln[p.d.f.(r)], \quad (1)$$

여기서, V(r)= one - particle potential
 V₀ = arbitrary numerical factor
 K = Boltzmann's constant
 T = absolute temperature.

Fig. 7은 Ag⁺의 가능한 도전경로를 나타내고 있다. Fig. 6에서 거리 d(12h_A-12h_B)는 0.66Å이며 확률전자 밀도분포(p.d.f.)로부터 얻는 확



a)



b)

Fig. 6. a) Fourier synthesis in (100) for β -Ag₃SI at room temperature and b) Schematic representation of the occupation site and thermal distribution for Ag in (100).

성화 에너지는 약 0.012 eV가 된다(Fig. 8). [110] 방향에서 12h자리 사이의 거리 d(12h_A-12h_C)와 [100] 방향의 d(12h_A-12h_B)는 각각 2.80Å과 3.96Å이 된다. p.d.f.로부터의 활성화 에너지는 거리에 비례하여, 결국 A-B, A-C, A-D 순으로 높아지므로 이웃격자간의 Ag⁺의 전도는 <110>방향이 보다 용이할 것으로 생각된다.

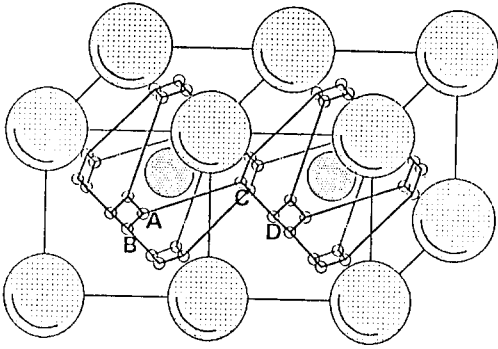


Fig. 7. Process of Ag^+ hopping in $\beta\text{-Ag}_3\text{SI}$.

4. 결 론

초이온도전체 $\beta\text{-Ag}_3\text{SI}$ 단결정을 먼저 $\beta\text{-Ag}_3\text{SI}$ 의 분말을 합성소결하고, 그들의 정제표면을 용융시켜서 열처리함으로써 얻을 수 있었다. 이들 결정을 직경 $200\mu\text{m}$ 정도의 구상 단결정으로 성형하고, 화학적 처리를 통하여 구상의 $\beta\text{-Ag}_3\text{SI}$ 단결정을 얻었다. X-선 단결정 해석법을 이용하여 Octa-와 Tetra-model로서 결정구조를 해석한 결과, Tetra-model이 보다 $\beta\text{-Ag}_3\text{SI}$ 의 구조와 일치하고 신뢰인자(R)는 0.021이었다. Ag^+ 의 자리점유는 4-배위의 12h자리에 점유하는 것을 알 수 있었다. Ag^+ 의 열진동에 있어서는 $\langle 100 \rangle$ 방향으로 가장 큰 비등방적 열진동을 한다는 것이 밝혀졌다. (001)면에서 12h자리 사이의 거리는 0.66 \AA 이며, o.p.p. 곡선에 의한 Ag^+ 의 확산에 필요한 활성화에너지는 0.012 eV 라는 것이 밝혀졌다.

참고문헌

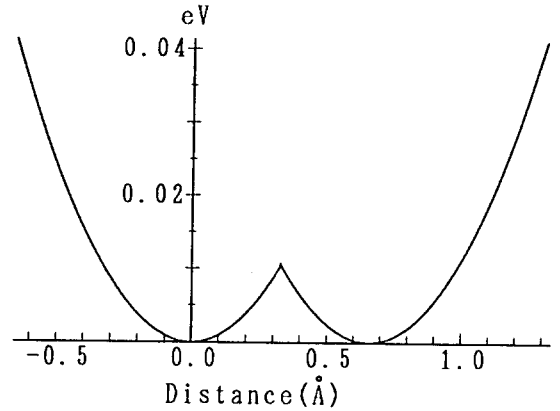


Fig. 8. Effective one-potential of Ag atom in $\beta\text{-Ag}_3\text{SI}$ along the diffusion path between 12h sites in (100) plane.

- [1] W. von Gool, Annu. Rev. Mater. Sci. 4 (1977) 311.
- [2] C. Tubandt and F. Lorenz, Z. Phys. Chem. 87 (1914) 513.
- [3] B. Reuter and K. Hardel, Naturwissenschaften 48 (1961) 161.
- [4] B. Reuter and K. Hardel, Z. Anorg. Allgem. Chem. 340 (1965) 158.
- [5] B. Reuter and K. Hardel, Z. Anorg. Allgem. Chem. 340 (1965) 168.
- [6] S. Hoshino, T. Sakuma and F. Yasuhiko, J. Phys. Soc. Jpn. 47 (1979) 1252.
- [7] A. Kojima, K. Tozaki and F. Akso, Rev. Sci. Instrum. 57 (1986) 1179.
- [8] R.J. Cava, F. Reidinger and B. J. Wuen-sch, Solid State Commun. 24 (1977) 411.
- [9] R.J. Cava, F. Reidinger, and B.J. Wuen-sch, J. Solid State Chem. 31 (1980) 69.
- [10] R. Bachmann and H. Schulz, Acta Cryst. A40 (1984) 668.