

SiO₂를 첨가한 Cr₂O₃의 전기전도도

박진성 · 이은구 · 이우선* · 문종하**

조선대학교 재료공학과

*조선대학교 전기공학과

**전남대학교 무기재료공학과

Electrical Conductivity of SiO₂-doped Cr₂O₃

Jin-Seong Park, Eun-Gu Lee, Woo-Sun Lee*, Jong Ha Moon**

Dept. of Materials Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759

*Dept. of Electrical Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759

**Dept. of Inorganic Materials Engineering, Chunnam University, Kwangju 506-070

(1997년 3월 14일 받음, 1997년 5월 30일 최종 수정본 받음)

초 록 SiO₂를 첨가한 Cr₂O₃의 전기전도도와 미세구조를 산소분압, 온도, 그리고 SiO₂ 첨가량에 따라 측정하였다. 입자직경은 1 μ m보다 작다. 순수한 Cr₂O₃의 전기전도도는 산소분압과 온도가 증가함에 따라 증가하였으며 1100°C부터 진성 영역이 나타났다. Cr₂O₃의 전기전도도는 SiO₂ 첨가로 감소하지만, 산소분압에 따른 변화는 SiO₂ 첨가와 무관하다.

Abstract The microstructure and the electrical conductivity of SiO₂-doped Cr₂O₃ were investigated as a function of oxygen partial pressure, temperature, and SiO₂ content. The grain sizes of the samples were in the submicron range. The electrical conductivity of undoped Cr₂O₃ increases with both oxygen partial pressure and temperature, and displays an intrinsic effect above 1100°C. The electrical conductivity of SiO₂-doped Cr₂O₃ decreases with SiO₂ content, but the conductivity change with oxygen partial pressure has no correlation with SiO₂ contents.

1. 서 론

이제까지 내화물로 사용되어 왔던 재료들이 고온에서 안정하고, 저온과 고온의 전기적 특성 변화가 현저해서 이들 재료에 대한 연구가 많이 이루어져 왔다. 특히 이들 중에서 양이온의 원자가가 변하는 전이금속 산화물은 첨가제에 의한 전기적 물성 변화¹⁾가 용이해서 온도 측정용 써미스터 및 가습기 센서 등의 용도로 개발 가능성이 크다.

본 실험에서는 용점(2265 \pm 25°C)이 높으며 양이온 공공(cation vacancy)을 결함으로 갖는 비화학양론성 산화물(nonstoichiometric oxide)인 Cr₂O₃를 주 원료로 선택했고, 첨가제는 이온반경, 원자가 상태 등을 고려해서 Cr 이온의 치환형 원소로서 작용할수 있는 SiO₂를 선택했다. Cr₂O₃는 소결이 어려운 물질로 온도, 산소분압, 그리고 첨가제에 따른 치밀화(densification)와 고온 휘발성, 그리고 확산에 관한 연구^{2,3)}가 활발히 이루어져 왔다. 단결정, 다결정, 그리고 첨가제에 따른 전기전도도의 변화 및 고체화학의 연구결과는 Cr₂O₃가 코런덤 구조를 갖는 양이온 공공을 갖는 p-type의 물질로 산소분압 증가로 비화학양론성(nonstoichiometry) 정도가 증가하는 것으로 알려져 있다⁵⁾. 특히 첨가제에 따른 전기적 성질의 연구는 주로 전도운반자(conduction carrier)인 정공을 증가시킬 수 있는 연구⁶⁾가 주였고 정공 감소와 관련된 연구는 미미했다.

본 실험의 목적은 Cr₂O₃의 전기전도도를 SiO₂ 첨가량, 산

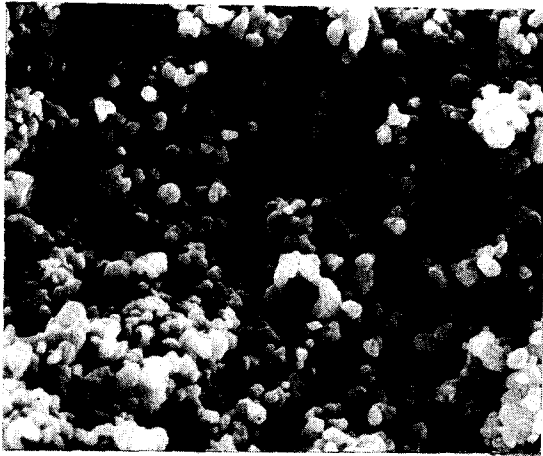
소분압, 그리고 온도에 따라 측정된 전기적 특성 변화와 이에 따른 전도기구(conduction mechanism)를 고찰 하는 것이다. 비화학양론성 정도는 산소분압을 변화시키거나 SiO₂ 첨가량을 변화시켜 조절하였고, 산소분압 변화에 따른 응답성(sensitivity)을 높이기 위해 입자(grain) 크기가 작고 열린기공(open pore) 상태가 되도록 미세구조를 조절 하였다.

2. 실험 방법

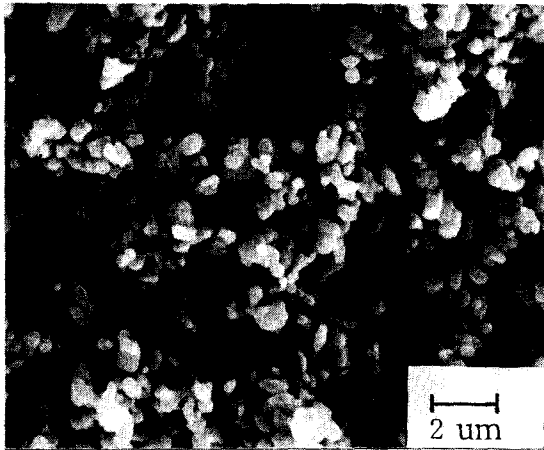
99.9% 이상의 순도를 갖는 Cr₂O₃와 SiO₂ 분말 시약을 원료로 사용했다. SiO₂ 첨가에 따른 Cr₂O₃의 전기전도도 특성 변화를 관찰하기 위해서 SiO₂ 첨가량을 1.5mol%까지 변화 시켰다. 일반적인 요업 공정을 실시하여 제조한 혼합 분말을 4.7 \times 10¹⁰Pa의 압력으로 직육면체(25 \times 5 \times 2.5mm³) 형으로 시편을 성형하였다.

소결은 SiC 발열체를 사용하여 알루미늄 관상로에서 1400°C, 5시간 동안 공기 분위기(Po₂=0.2atm) 상태로 소결했다. 소결시편은 SEM과 XRD를 사용해서 미세구조 및 제2상 등의 존재 여부를 확인 했다.

전기적 성질은 4단자법(four point probe method)을 사용하여 산소분압을 변화시키며 700°C-1400°C의 온도 범위에서 50°C 간격으로 직류 전기전도도를 측정했다. 산소 분압은 공기(Po₂=0.2atm)와 순도 99.9% 이상인 질소와 순도 99.5% 이상인 산소의 혼합기체(Po₂=1.0 \times 10⁻²atm,



(a)



(b)

Fig. 1. Microstructure of SiO₂-doped Cr₂O₃ sintered at 1400°C for 5hr in air: (a) undoped Cr₂O₃ and (b) 1.5mol% SiO₂-doped Cr₂O₃.

1.0 × 10⁻⁴atm)로 조절하였다.

시편과 측정기기의 연결은 시편에 홈을 만들어 이곳에 Pt선을 넣어서 상호접촉을 유지시켰으며, 시편 가까이 thermocouple을 설치해서 전도도 측정시의 시편의 온도 및 열적 평형상태를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

1400°C에서 5시간 소결한 시편 중 SiO₂를 첨가하지 않은 것과 1.5mol% 첨가해서 공기분위에서 소결한 시편의 미세구조를 Fig.1.에 나타냈다. 평균입자 직경은 1μm 이하이고 SiO₂ 첨가에 따른 영향은 아주 작다. 미세구조는 기공이 열린기공 상태를 유지하고 있고 밀도도 이론밀도(5.21g/cm³)의 약 60%로 매우 낮다.

산소분압을 10⁻⁴atm으로 소결한 시편도 유사한 미세구조를 가져서 실험 조건 범위 내의 SiO₂ 첨가 및 산소분압 변화가 미세구조에 미치는 영향은 거의 없다고 추정된다. SiO₂ 첨가에 따른 제2상 혹은 미반응된 SiO₂ 등은 SEM 및

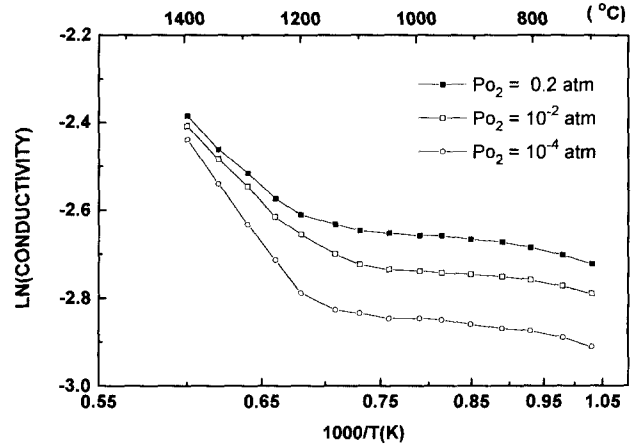
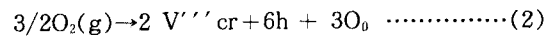
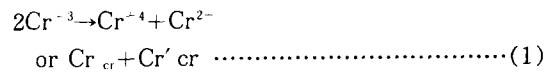


Fig. 2. Temperature dependence of the electrical conductivity for undoped Cr₂O₃ with oxygen partial pressure.

XRD 분석으로는 확인할 수 없었다.

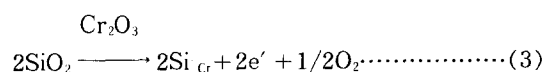
순수한 Cr₂O₃는 금속부족(혹은 산소과잉)을 나타내는 비화학양론성 p-type 물질이다. 전도기구(conduction mechanism)는 고온의 진성기구(intrinsic mechanism)과 저온의 외인성기구(extrinsic mechanism)가 존재한다. 이들 각각에 대한 결합 방정식을 표시해 보면 진성기구는 식(1)과 같이 나타낼수 있고, 외인성 기구는 식(2)와 같이 표현된다⁶⁾.



양이온 공공은 완전하게 3가로 이온화 된다고 가정했으며, 표기방법은 Kröger-Vink 방법에 준해서 표시했다.

Fig. 2은 SiO₂를 첨가하지 않은 순수한 Cr₂O₃의 전기전도도 변화를 온도와 산소분압의 함수로서 도시한 것이다. 소결시와 전기전도도 측정시의 산소분압을 동일하게 유지한 상태에서 전기전도도를 측정했다. 약 1100°C 이상에서부터 산소분압에 무관한 진성 영역(intrinsic region)이 나타나기 시작하며, 그 이하에서는 산소분압에 따라 전기전도도가 변하는 외인성영역(extrinsic region)이 존재한다. 외인성 영역에서 온도에 따른 전기전도도 증가는 Cr₂O₃가 양이온 공공(vacancy)을 갖는 비화학 양론성을 띄어 전기적 중성을 이루기 위해 발생한 정공이 온도 증가로 활성화 되어 전기전도도가 증가하는 것이고, 산소분압에 따른 영향은 식(2)로부터 산소분압 증가로 전도운반자(conduction carrier)인 정공의 농도가 증가하므로서 증가한다.

Cr₂O₃에 실리카를 첨가했을 때 고려할 수 있는 결합 방정식은 다음과 같다.



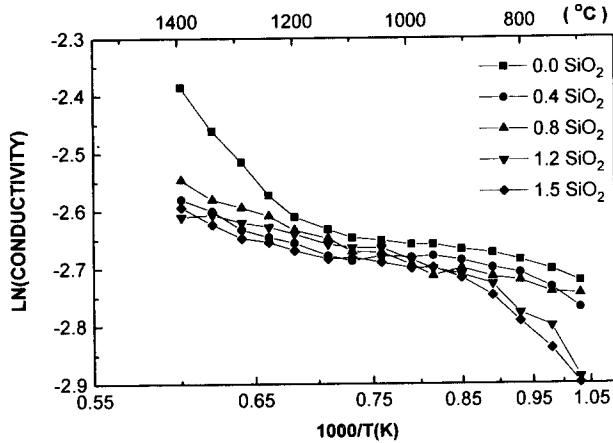


Fig.3. Temperature dependence of the electrical conductivity of SiO₂-doped Cr₂O₃ at Po₂=0.2 atm.

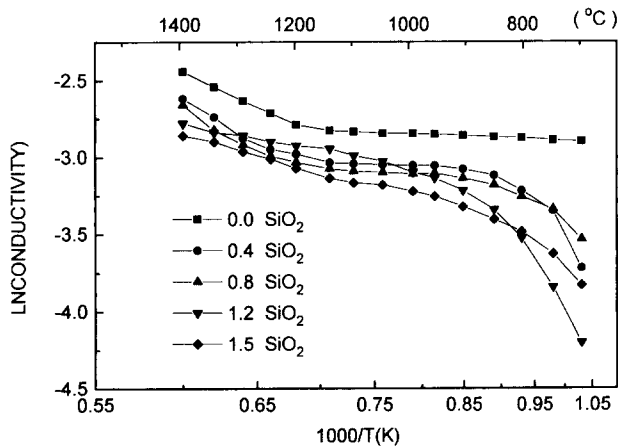
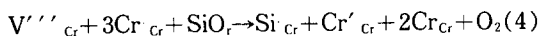


Fig.4. Temperature dependence of the electrical conductivity of SiO₂-doped Cr₂O₃ at Po₂=10⁻⁴ atm.



식 (3)은 격자자리(lattice site)를 차지하고 있는 크롬 이온과 실리콘 이온 간에 격자 치환(lattice substitution)이 생기고, 이때 크롬 이온은 3가이고 실리콘 이온은 4가이므로 전기적 중성을 이루기 위해 effective negative charge가 생기는데 실제로는 Cr₂O₃가 금속부족인 p-type 물질이므로 effective negative charge 증가는 positive charge인 정공 감소와 같다. 즉 Cr₂O₃에 SiO₂ 첨가는 전도 운반자인 정공 감소를 야기한다.

식 (4)는 Cr₂O₃가 고유결함으로서 양이온 공공을 갖는 물질인데 이러한 크롬 공공자리에 Si이온이 들어가서 Cr 공공이 없어지면서 원자가 차이에 따른 1가의 effective positive charge를 띄고, 이에 따른 전기적 중성을 이루기 위해 정공 감소 혹은 천이금속인 크롬의 원자가 전이가 발생한다. 즉 SiO₂ 첨가로 정공 감소가 나타난다.

소결시와 전기전도도 측정시의 산소분압을 동일하게 유지한 상태에서 SiO₂ 첨가량 변화와 온도에 따른 전기전도

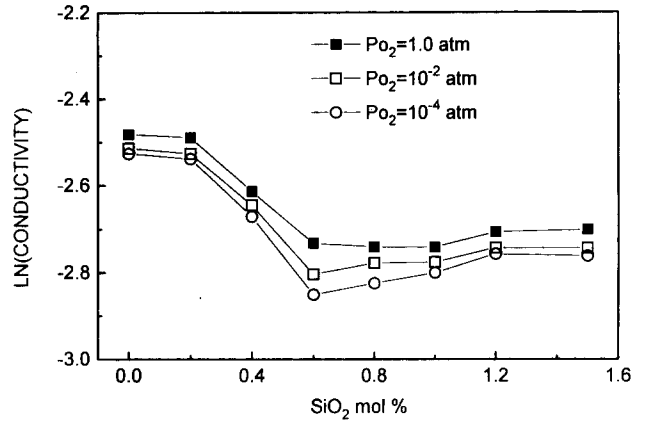


Fig.5. The electrical conductivity of SiO₂-doped Cr₂O₃ with oxygen partial pressure at 800°C.

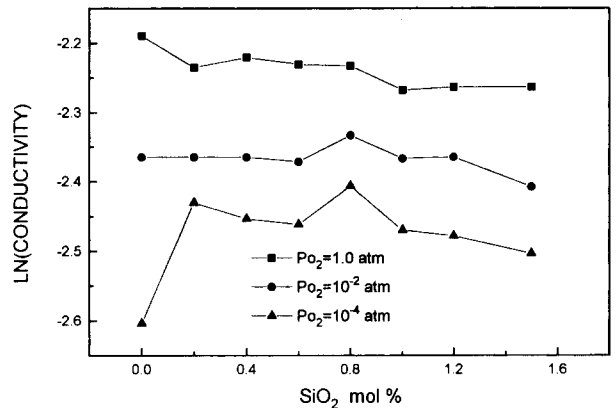


Fig.6. The electrical conductivity of SiO₂-doped Cr₂O₃ with oxygen partial pressure at 1350°C.

도 변화를 Fig. 3과 Fig. 4에 도시했다. Fig. 3은 1400°C에서 5시간 동안 공기분위기에서 소결 후에 역시 공기분위기(Po₂=0.2atm)에서 온도를 증가 시키며 측정한 것이고, Fig. 4는 Fig. 3과 동일 조건이나 분위기를 질소(Po₂=10⁻⁴atm) 상태로 유지하며 소결 및 측정을 한 것이다. SiO₂ 첨가로 고온까지 외인성 영역이 확장되었고, SiO₂ 첨가로 전기전도도 감소가 나타나고 있다.

공기중에서 소결한 시편을 산소분위기에서 1350°C, 5시간 동안 열처리한 시편에 대해 800°C와 1350°C에서 산소분압을 각각 1atm, 10⁻²atm, 그리고 10⁻⁴atm으로 변화시키며 측정한 전기전도도 변화를 Fig. 5와 Fig. 6에 도시했다. 각 시편은 산소분압 변화후 1시간 후에 측정해서 분위기에 따른 평형을 이루도록 시도했다.

분위기 변화에 따른 영향은 SiO₂ 첨가량 증가와는 관계 없이 거의 비슷한 크기로 변하지만, SiO₂ 첨가량에 따라서는 전기전도도가 800°C에서는 첨가량 증가로 감소하지만 고온인 1350°C에서는 거의 변화가 없다. 저온에서는 외인성 영역에서는 SiO₂ 첨가로 식(3) 및 식(4)에 따라 정공이

감소하기 때문에 첨가량 증가로 전기전도도가 감소하고, 고온에서는 SiO₂ 첨가의 외인성(extrinsic) 영향보다는 진성(intrinsic) 효과가 지배적이어서 첨가량 증가에 따른 전기전도도 변화가 미미한 것으로 해석된다.

4. 결 론

SiO₂ 첨가량 및 산소분압에 따른 미세구조는 평균입자 직경은 1 μ m 이하이고 SiO₂ 첨가와 산소분압에 따른 영향은 아주 작다. 소결밀도도 이론밀도(5.21g/cm³)의 약 60% 정도이다.

SiO₂를 첨가하지 않은 순수한 Cr₂O₃의 전기전도도는 산소분압 증가로 증가하고, 약 1100°C 이상에서부터 산소분압에 무관한 진성 영역(intrinsic region)이 나타나기 시작하며, 그 이하에서는 산소분압에 따라 전기전도도가 변하는 외인성영역(extrinsic region)이 나타난다.

SiO₂ 첨가로 Cr₂O₃의 전기전도도는 감소하며 외인성 영역이 고온까지 나타난다. 저온의 외인성 영역에서는 SiO₂ 첨가로 전기전도도가 감소하고, 고온에서는 SiO₂ 첨가에 따른 전기전도도 변화가 거의 없다. SiO₂ 첨가 유무와 무관하게 산소분압에 따른 Cr₂O₃의 전기전도도 변화는 거의 일정하게 나타난다.

감사의 글

이 논문은 한국과학재단지정 지역협력 연구센터인 조선대학교 수송기계 부품 공장 자동화 연구센터의 1995-1997년도 연구비 지원에 의해서 연구된 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R.R.Heikes and W.D.Johnson, J. Chem. Phys., 26 (3) 582 (1957).
2. W.D.Callister, M.L.Johnson, I.B.Culter, and R.W. Ure, J.Am.Ceram.Soc., 62(3/4) 208 (1979).
3. K.Hoshino and N.L. Peterson, J.Am.Ceram.Soc., 66 (11) C202 (1983).
4. G.M.Crosbie, G.J.Tennenhouse, R.P.Tischer, and H. S.Wroblowa, J.Am.Ceram.Soc., 67(7) 498 (1984).
5. C.Greskovich, J.Am.Ceram.Soc., 67(6) C111 (1984).
6. J.S.Park and H.G.Kim, J.Am.Ceram.Soc., 71(3) 173 (1988).