

EI3

반도체 산화물 $Fe_{3-\delta}O_4$ 에서의 전자/이온 흐름간 간섭효과 Cross effect between ionic and electronic flows in semiconducting $Fe_{3-\delta}O_4$

홍정오, 유한일, 이기춘*

서울대학교 재료공학부, *(주) 현대자동차, 선행연구소

선형 나뉠 이론(linear transport theory)에 의하면, 반도체 산화물에서 양이온과 전자의 흐름, J_1 , J_2 는 자기 자신의 구동력에 의해 직접적으로 구동될 뿐만 아니라 상대방의 그것에 의하여 간접적으로 구동된다. 이를 수식으로 표현하면 다음과 같다.

$$J_1 = -L_{11}\nabla n_1 - L_{12}\nabla n_2$$

$$J_2 = -L_{12}\nabla n_1 - L_{22}\nabla n_2$$

지금까지 이온과 전자가 서로 독립적으로 흐른다는 가정에서 (이를 Kohlausch's law of independent migration이라 함) 이 간섭효과가 무시되어 왔으나($L_{12}=L_{21}=0$), 최근 Yoo 등에 의해 산화물 반도체에서 이 간섭이 무시할 수 없는 효과를 가짐이 실험적으로 증명되었다. Yoo등은 간섭의 척도로 나뉠 전하(charge of transport)를 다음과 같이 정의하였다.

$$\alpha_1^* \equiv \left. \frac{J_2}{J_1} \right|_{\nabla n_2=0} = \frac{L_{12}}{L_{11}} ; \alpha_2^* \equiv \left. \frac{J_1}{J_2} \right|_{\nabla n_1=0} = \frac{L_{12}}{L_{22}}$$

이온 나뉠전하, α_1^* 의 현상학적 의미는 이온이 움직일 때 끌고가는 전자의 수다. 이온 나뉠 전하 측정은 지금까지 CoO에만 국한되었다.

본 연구에서는 CoO와 함께 산화물 반도체 모델로 자주 등장하는 Fe_3O_4 를 대상으로 온도 1200, 1300°C에서 산소 분압을 달리하며 나뉠전하를 측정, 전기전도 및 양이온 확산 방법이 CoO와 다른 산화물 반도체 물질에서도 이온/전자 흐름간 간섭효과가 존재함을 알아 보고자 하였다. Fe_3O_4 의 결정구조는 스피넬로 Fe이온은 +2, +3가로 존재한다. 따라서 Fe_3O_4 는 전자의 농도(Fe^{2+})가 매우 큰 재료로, 이러한 전자에 의한 차폐효과 때문에 전자/이온간 간섭현상은 없거나 있다 하여도 아주 미미할 것이라 예상되는 재료다.

이온 나뉠전하는 Tubandt법으로 측정된 바, 이는 Fe_3O_4 시편에 일정시간(t) 동안 정전류(I)를 인가, 양이온 이동에 따라 양극(anode)에서 소멸된 격자의 부피(ΔV)를 측정하고, 이 결과와 함께 문헌상에 보고된 Fe의 확산 계수(D_{Fe}), 전체 전기전도도(σ) 등으로부터 Fe이온의 유효 전하($z_{Fe} - \alpha_1^*$)를 계산하는 방법이다.

지금까지의 실험 결과, Fe 이온의 유효 전하, $z_{Fe} - \alpha_1^*$ 는 0.3~1.6로 모두 2이하의 값을 가졌다. Fe_3O_4 에서 Fe 이온의 평균 전자가가 2.67임에 비추어 이온/전자 흐름간 간섭 효과가 상당히 큼을 알 수 있었다. 이 간섭 효과는 Fe이온의 전기화학적 이동도(electrochemical mobility)를 감소시키므로써, Tubandt 실험 중 양극에서 없어지는 격자 부피가 간섭이 없다는 가정하에 예측되는 것보다 항상 작은 결과를 초래하였다.