

ATiO₃ 단순 페롭스카이트의 결함구조

한 영 호

성균관대학교 재료공학과

Defect Chemistry in Simple ATiO₃ Perovskite Ceramics

Young Ho Han

Department of Materials Engineering, Sung Kyun Kwan University Suwon, Korea

요 약 본 논문에서는 ATiO₃(A=Ca, Sr, Ba) 조성을 갖는 단순 페롭스카이트 구조에서 생성되는 격자결함 구조에 대하여 고찰하였다. 페롭스카이트 구조는 고충전밀도를 갖기 때문에 프렌켈 결함은 고려되지 않았다. 쇼트키결함이나, 고유전자결함도 자연적으로 포함된 억셉터 불순물 농도에 비하면 무시할 정도로 적은 양이다. 실제적으로 전기적 특성에 영향을 주는 것은 전하적 결함을 발생하는 aliovalent 불순물이다. 삼성분계이기 때문에 양이온간의 비화학양론이 발생하며 BaTiO₃나 SrTiO₃에서 수백 ppm이내의 AO나 TiO₂의 용해도가 관찰되나, CaTiO₃에서는 상당량의 CaO와 TiO₂의 용해가 가능하다.

Abstract This paper has reviewed some of the basic principles that underlie the field of defect chemistry in simple ATiO₃ (A=Ca, Sr, Ba) perovskites. Frenkel defects in perovskite structure is very much unlikely, and Schottky defects and intrinsic electronic defects in undoped materials are negligibly small compared with background acceptor impurities. The electrical properties of perovskite ceramics are dependent on the aliovalent impurities. Since perovskite structure is a ternary system, the stoichiometry between cations as well as cation-anion ratio will affect defect structure and electrical properties. BaTiO₃ and SrTiO₃ show a limited deviation from the cation stoichiometry while CaTiO₃ has significant excess CaO and TiO₂ solubility.

1. 서 론(Introduction)

페롭스카이트 산화물은 전자세라믹 분야에서 가장 많이 연구되었던 결정구조로서 그동안 많은 연구가 수행된 분야이다. 삼성분계 화합물이기 때문에 양이온과 음이온의 화학양론적(stoichiometric)비뿐만 아니라 양이온 사이의 화학양론 또한 고려되어야 한다. 많은 세라믹 유전체, 압전체, 자성체, 광학소재 등이 삼성분계로 구성되어 있다. 양이온간의 비화학양론 및 전기적 특성에 영향을 주는 불순물의 역할 또한 정확히 이해되어야 한다. 세라믹 원료를 합성하는데는 주성분과 함께 비화학양론적 조성이나 불순물에 의한 결함구조가 고려되어야 한다.

페롭스카이트 구조는 산소 이온과 상대적으로 큰 양이온에 의하여 고충전 밀도인 면심입

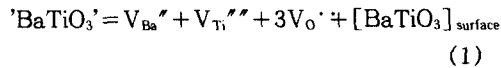
방체 구조를 형성하며 작은 양이온에 의하여 산소 이온으로만 구성된 옥타헤드랄 자리가 점유된다. 다른 인터스티셜 자리로서 A₂O₄로 구성된 옥타헤드랄 자리와 AO₃로 구성된 테트라헤드랄 자리가 존재하지만 양이온을 수용하기에는 양이온간의 반발력 때문에 적절한 자리는 되지 못한다. 본 논문에서는 고유 이온결함으로서 쇼트키결함, 프렌켈결함과 전자결함을, 그리고 외부적 결함으로서 A site와 B site에 앨리오밸런트(aliovalent)금속 이온이 불순물로 치환될 때 생성되는 대전된 격자결함과, 양이온 비화학양론에서의 결함 그리고 산화 환원시 생성되는 산소이온의 격자결함에 대하여 고찰하고자 한다.

II. 고유결함 (Intrinsic Defects)

고유결함은 완벽한 결정구조에서 이온을 정

위치에서 인터스티셜 자리나 결정표면으로 이동시킴으로써 생성된다. 양이온이나 음이온이 자신의 위치에서 이탈하여 격자내의 인터스티셜 자리를 차지하는 프렌켈결함(Frenkel defect)과 화학양론적인 양이온과 음이온 조합을 동시에 입계(grain boundary)나 표면(external surface)에 이동시켜서 만든 쇼트키결함(Schottky defect)을 고유 이온결함(intrinsic ionic defects)이라 한다. 양이온과 음이온이 서로 위치를 바꾸는 결함은 공유결합을 하는 GaAs와 같은 반도체에서는 가능하지만 이온결합을 하는 화합물에서는 고려할 수 없는 결함이다. Pauling의 법칙에 의하여 이온결합을 하는 결정구조에서 같은 종류의 전하를 갖는 이온은 일차적 이웃으로 존재할 수 없기 때문이다[1].

고유결함은 시스템의 자유에너지를 최소화하기 위하여 격자결함에 의하여 증가되는 구조적 에너지 증가를 혼합 엔트로피로 상쇄함으로써 생성된다. 따라서 결함농도는 결함 생성에 요구되는 엔탈피에 의하여 결정된다. 높은 원자충전율을 갖는 페롭스카이트 세라믹에서 기하학적 구조를 고려해 보면 과잉(extra)의 원자를 수용할 수 있는 인터스티셜 위치는 존재하기 힘들다. 프렌켈결함은 페롭스카이트 구조에서는 역학적으로 매우 불리한 구조이다. ATiO₃(A=Ca, Ba, Sr) 형태의 단순 페롭스카이트 구조에서 쇼트키결함 구조는 다음과 같이 생성된다.



식 (1)은 Kroger-Vink 표기법에 의하여 쇼트키결함을 나타낸 식이다[2]. 윗 첨자는 effective charge를 아랫 첨자는 정상적인 격자 자리를 표시한다. 화학양론적 조합인 하나의 Ba과 Ti 그리고 세개의 산소가 격자로부터 결정표면으로 이동하여 격자내에 각각의 공공이 생성되는 것을 표시한다. 따라서 쇼트키결함은 격자내에 BaTiO₃의 화학양론적 공공이 생성함으로써, 각 이온이 표면으로 이동하여 공공의 농도 증가와 밀도 감소를 나타낸다. 식 (1)을 질량반응식(mass action expression)으로 표시하면 다음과 같다.

$$[V_{Ba}''][V_{Ti}'''] [V_{O} \cdot]^3 = K_s(T) = \exp(-G_s^0/kT) \quad (2)$$

한 조(set)의 BaTiO₃ 이온 조합(combination)을 표면에 이동하여 쇼트키결함을 생성시키는데 소요되는 에너지는 11.5eV라 보고되었다[3]. 실온과 1000°C에서 산소공공 농도는 각각 2.4×10^{-39} 과 7.9×10^{-16} 이 계산된다. 이 농도는 다음 절에서 고찰하게 될 배경(background) 역셉타 불순물에 의한 산소공공 농도에 비하면 무시될 수 있는 적은 양이다. 따라서 불순물이 존재하는 한 쇼트키결함이나 프렌켈결함은 이온결합을 하는 산화물에서는 실질적으로 결함농도에 영향을 주지 않는다.

절연체에서나 반도체에서는 밴드갭을 통한 이온화에 의하여 전자와 전자홀을 전도밴드와 밸런스밴드에 각각 만든다.

$$nil = e' + h \quad (3)$$

여기에서 e'과 h는 전도밴드에 있는 전자와 밸런스밴드에 있는 전자홀을 나타내며 nil은 결함이 전혀 없는 표준상태를 나타낸다. 식 (3)을 질량반응식으로 표시하면

$$np = K_0 \exp(-E_g/kT) \quad (4)$$

여기에서 n과 p는 전자 농도와 전자홀 농도를 나타내며 E_g는 전도밴드와 밸런스밴드 에너지 차이를 나타낸다. 식 (3)에 표시된 결함이 전기적 결함의 주 원인이라면 전도밴드에 있는 전자의 농도와 밸런스 밴드에 있는 전자홀의 농도는 같게 될 것이다.

$$n = p = K_0^{1/2} \exp(-E_g/2kT) \quad (5)$$

BaTiO₃에서 산소 이온과 타이타늄 이온 사이의 전자 전이에 의한 밴드갭은 계산 및 측정결과에 의하여 약 3.0eV로 보고 되었다[4-7]. 실온과 1000°C에서 전자나 전자홀 농도는 6.4×10^{-26} 과 1.2×10^{-6} 으로 각각 계산된다. 이 값은 고유 이온결함에 의한 공공농도 보다 실온에서 10¹³배 큰 값이지만, 밴드갭 내에 도너나 역셉타 레벨 없이는 상온에서 높은 절연저항을 갖게 된다.

모든 가능한 고유결함은 동시에 일어나며 열역학적 상수에 의하여 결정된다. 하나의 결함이 다른 결함에 대하여 역학적으로 유리하

면 유리한 결함모델이 전체의 결함농도를 지배하며, 소량의 결함은 주 결함에 의하여 억제된다. 고유 이온결함은 특별한 예를 제외하고는 산화물에서는 매우 낮게 결함농도에 기여한다.

III. 외적결함(Extrinsic Defects)

(1) 고유불순물(Background Impurity) 산화물의 결정에서 aliovalent 불순물은 이온결함의 주원인이 된다. 이온상태로 대전된 불순물에 의한 결함은 전기적 중성을 유지하기 위하여 반대로 대전된 결함을 요구하게 된다. 실질적으로 산화물에서 금속 불순물의 함량은 10-1000ppm 정도로 알려져 있으며, 어떠한 조건에서도 불순물에 의한 결함은 배제될 수 없다. Long과 Blumenthal은 순수한(undoped) BaTiO₃의 전기전도도를 설명할 수 없는 불순물에 의하여 지배된다고 가정하였으며[8,9], Chan과 Smyth는 자연에 존재하는 엑셉타 불순물 Na⁺, K⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Al³⁺ 등이 도너 불순물 La³⁺, 희토류원소, Th⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, W⁶⁺보다 훨씬 많이 포함되어 있다고 지적하고 있다[10]. 현재 사용되고 있는 원료 또는 시약의 순도를 고려해 볼때 자연적으로 포함되어 있는 피할 수 없는 엑셉타 불순물에 의한 결함농도는 고유이온 또는 전자결함에 의하여 생성되는 결함보다 훨씬 높은 농도로 존재한다.

엑셉타 불순물은 치환되는 호스트(host) 양이온 보다 낮은 이온상태를 갖게 되므로 상대적으로 음이온으로 대전된 결함을 형성하며, 이결함은 양이온으로 대전된 결함에 의하여 전기적으로 중성이 된다. 엑셉타 불순물은 호스트 양이온에 비해 보다 적은 수의 산소와 함께 격자내에 용해되기 때문에 산소공공의 생성을 동반한다. 산소 공공은 상대적으로 +2로 대전된 양이온 결함을 형성한다. 또한 엑셉타 불순물의 전하적 결함은 양이온 인터스티셜, 도너 불순물 또는 전자홀에 의해서도 전기적 중성을 유지시킬 수 있다.

(2) 엑셉타 불순물(Acceptor Impurity)

Fig. 1에 전형적인 BaTiO₃의 전기전도도가 산소분압의 함수로 표시되어 있다. 사용된 시편은 액체혼합법에 의해 준비된 것이며 순수

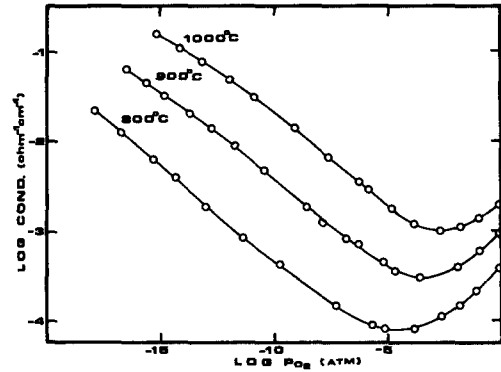
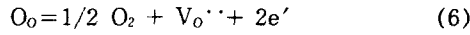


Fig. 1. Equilibrium electrical conductivity of undoped BaTiO₃ at 800°C, 900°C and 1000°C.

엑셉타 불순물은 100ppm정도 포함된 것으로 생각된다. 전기전도도 절대값은 Chan등의 undoped BaTiO₃에 나타난 것과 유사한 거동을 보인다[10]. 이러한 전기전도도 거동은 SrTiO₃[11-16]나 CaTiO₃[18-21]에서도 유사하게 나타난다. 전도도 다이어그램은 산소 결핍(oxygen deficiency)의 N-type 영역과 산소과잉(oxygen excess)의 P-type 영역으로 전기전도도 최소값을 경계로 하여 나누어지게 된다. N-type 영역에서는 산소분압이 증가함에 따라 전도도의 감소를, 그리고 P-type 영역에서는 산소분압이 증가함으로써 전도도 상승을 나타낸다. 이와같은 산소분압의 반대 효과는 각 영역에서 서로 다른 charge carrier에 의해 전기적 전도가 일어남을 의미한다[14]. 전자와 전자홀의 mobility 차이를 제외하고는 전기전도도의 최소값은 산소함량이 금속원소의 총량과 화학적으로 등가인 조성, 불순물을 포함한 화학양론적 조성에서 나타난다. 즉 과잉의 산소나 또는 산소결핍이 없기 때문에 산화나 환원에 의하여 생성되는 전자나 전자홀에 의한 전기전도도 기여는 없으며, 식(3)에 의한 고유 전자결함(intrinsic electronic defect)만이 전기전도도에 기여한다. 이러한 조성과 평형상태를 유지하는, 전기전도도 최소값이 나타나는 산소분압을 P_{O₂}^o라 표시하면, P_{O₂}^o보다 낮은 산소 분압에서는 환원반응이 일어나 산소 결핍현상이, P_{O₂}^o보다 높은 산소 분압에서는 산화반응에 의하여 산소공공이 채

워지며 산소과잉 영역이 발생한다. $P_{O_2} < P_{O_2}^{\circ}$ 에서의 산소 결핍 현상은 다음 환원반응식에 의하여 표시된다.



식 (6)은 Kroger-Vink 표기법에 의한 식이며, 질량 반응식은 다음과 같이 표시된다.

$$[V_o^{\bullet\bullet}]n^2 = K_n P_o^{-1/2} = K n^n P_o^{-1/2} \exp(-\Delta H_n^{\bullet}/kt) \quad (7)$$

여기에서 K_n 은 질량반응상수이고 ΔH_n^{\bullet} 은 표준 엔탈피 변화를 표시한다. $[V_o^{\bullet\bullet}]$ 는 산소공공의 농도이며 n 은 전자 농도를 표시한다. 전기적 중성조건을 고려해 보면 시스템에서 양이온 전하와 음이온 전하는 평형을 이루어야 하므로

$$2[V_o^{\bullet\bullet}] + p = n + [A'] \quad (8)$$

$[A']$ 는 모든 종류의 포함된 불순물 중에서 순수(net) 과잉의 억셉타 함량을 나타낸다. 그림 (1)에서 N-type 영역의 전기전도도를 좀더 자세히 관찰해 보면 전기 전도도 특성을 두 부분으로 나눌 수 있다. 산소분압이 10^{-10} atm. 근방에서 기울기가 바뀌는 것을 알 수 있다. 만일 억셉타 불순물 농도가 수백 ppm 보다 작다고 가정하면 아주 낮은 산소분압에서 산화물은 산소 결핍 현상이 일어나는데 결함의 주원인은 환원에 의한 산소공공이며 전기적 중성 조건은 식(8)로부터 다음과 같다.

$$2[V_o^{\bullet\bullet}] = n \quad (9)$$

식 (7)과 (9)를 이용하여 전자농도를 표시하면

$$n = (2K_n)^{1/3} P_{O_2}^{-1/6} \quad (10)$$

즉 전기 전도도는 $\sigma = ne\mu$ 로 표시할 수 있기 때문에 그림 (1)에서 산소분압이 낮은 영역에서 나타나는 전기전도도의 산소분압 의존도 $P_{O_2}^{-1/6}$ 은 식(10)에 의하여 설명될 수 있다. 여기에서 mobility의 변화는 그림 (1)에 나타나는 산소분압 영역에서는 결함변화에 의해 매우 적어 무시될 수 있다고 가정한다. 이러한 극히 낮은 산소분압에서 전기전도도 기울기는 CaTiO₃나 SrTiO₃에서도 같은 형태로 관찰된다[11,14,18]. 이러한 $P_o^{-1/6}$ 영역과 전

기전도도 최소값 사이에 다른 기울기를 갖는 영역이 관찰되는데, 이곳에서는 환원에 의해서 만들어진 산소공공량이 배경(background)으로 포함된 순수 억셉타(net acceptor) 불순물에 의하여 동반된 산소공공보다 적은 영역이다. 외부적 요인 즉 환원에 의한 산소공공은 억셉타 불순물에 의해 만들어진 산소공공에 비해 아주 적은 양이기 때문에, 이 영역에서는 산소공공 농도가 산소분압에 무관하다고 가정하며, 전기적 중성조건 식(8)은 다음과 같이 쓰여져야 한다.

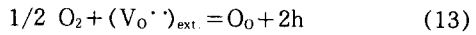
$$2[V_o^{\bullet\bullet}] = [A'] \quad (11)$$

식 (7)과 식(11)에 의하여 전자농도를 다시 표시하면

$$n = (2K_n/[A'])^{1/2} P_{O_2}^{-1/4} \quad (12)$$

전기전도도는 산소분압 $P_{O_2}^{-1/4}$ 에 의하여 압력이 증가함에 따라 감소한다.

산소과잉(oxygen excess)영역, 전기전도도 최소값 보다 높은 산소분압($P_{O_2} > P_{O_2}^{\circ}$)에서는 화학양론적으로 과잉의 산소는 순수 억셉타 불순물에 의하여 동반된 산소공공에 채워진다. 그러나 과잉의 산소에 의한 양이온 공공이라든지 산소 인터스티셜과 같은 용해방법은 산소공공을 채우는 것보다 역학적으로 매우 불리한 결함 모델이기 때문에 산소공공이 소진될 때까지는 제외되어야 한다.



식 (13)에 의한 산화반응은 억셉타 불순물과 함께 격자내에 생성된 산소공공($(V_o^{\bullet\bullet})_{ext.}$)을 채우기 때문에, 매우 작은 산화 엔탈피를 요구하며 실제로 낮은 산소분압에서 일어나는 환원반응보다 훨씬 적은 온도 의존도를 그림 (1)은 보여준다. 소량의 산소공공이 식(13)에 의한 산화반응에 소비되었다면 질량반응식은 다음과 같이 표시되며,

$$p^2 = K_p [V_o^{\bullet\bullet}]P_{O_2}^{1/2} \quad (14)$$

전기적 중성조건 또한 화학양론적 조성 주위이기 때문에 식(11)에 의하여 표시될 수 있다. 식(14)과 (11)에 의하여

$$p = K_p^{1/2} ([A']/2)^{1/2} P_{O_2}^{1/4} \quad (15)$$

식(15)는 실험적으로 관찰된 과잉의 산소에서 P-type 전기전도도가 $P_{O_2}^{1/4}$ 에 비례함을 잘 설명할 수 있다. 엑셉타에 의한 산소공공을 완전히 소진할 만큼 산화를 시킨 경우는 발견되지 않고 있다. 만일 이러한 상태를 원하면 극히 높은 산소분압 상태에서 가능하다. 그리고 K_n 과 K_p 에 대하여 Arrhenius Plot를 얻어 보면, 낮은 값의 K_p 는 외부적 산소공공(extrinsic oxygen vacancy)을 과잉의 산소로 채우는 것이 격자내에 있는 산소를 환원하는 것보다 훨씬 용이함을 알 수 있다. $BaTiO_3$ 에서 n-type과 p-type 영역에서 산화 환원 엔탈피는 각각 88.6KJ/mol과 568KJ/mol로 나타난다[22].

전기전도도 최소값에서는 전자와 전자홀에 의한 전기 전도도의 기여가 같은 곳이기 때문에 다음식이 성립된다.

$$ne\mu_n = Pe\mu_p \quad (16)$$

여기에서 n 과 p 는 전자와 전자홀 농도이고 e 는 전하량을 표시하며, μ_n 과 μ_p 는 각각 전자와 전자홀의 mobility이다. 식 (12), (15), (16)을 결합하면 전기전도도 최소값이 나타나는 산소분압은 다음 식으로 표시된다.

$$P_{O_2}(\min) = (\mu_n/\mu_p)^2(4K_n/K_p)/[A']^2 \quad (17)$$

식(17)을 엑셉타 불순물 농도에 대하여 편미분하면

$$d(\ln P_{O_2}(\min))/d(\ln [A']) = -2 \quad (18)$$

즉 엑셉타 불순물 농도가 10배 증가함에 따라 전기 전도도 최소값의 위치는 100배 산소분압이 낮은 쪽으로 이동한다. Fig. 2는 순수한 $ATiO_3$ 에서 불순물 함량에 따른 상대적 결합농도와 식 (18)에 의하여 전기전도도 최소값 이동을 산소분압의 함수로 나타낸 그림이다. 엑셉타 불순물 양이 증가하면 외부적 요인에 의한 산소 공공이 증가하므로 환원이 어렵게 되기 때문에 P-type 영역은 보다 낮은 산소분압 쪽으로 확장하게 된다.

실제로 엑셉타 불순물을 $ATiO_3$ 페롭스카이트 세라믹에 첨가할 때, Al, Cr, Mg, Ca등 상대적으로 작은 양이온이 B-site를 점유하며, 전기전도도 최소값 이동에 대하여 $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $CaTiO_3$ 에서 연구 결과가 보고 되었다

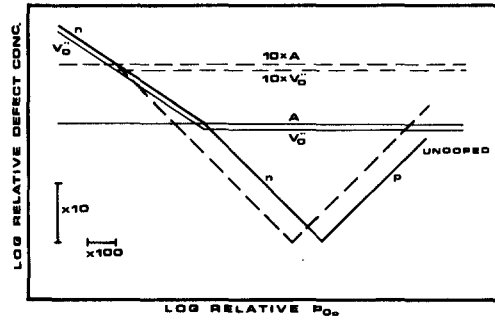
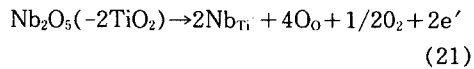
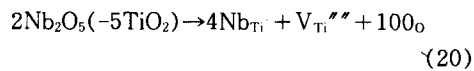
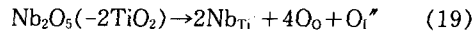


Fig. 2. Schematic effect of increased acceptor content on defect concentrations. The dashed lines correspond to the sample with ten times the net acceptor content of sample represented by solid line.

[23-25]. A site 이온이 과잉일때 ($A/Ti > 1$)는 $CaTiO_3$ 나 $BaTiO_3$ 에서 Ca 이온은 B site에도 존재할 수 있음이 확인되었다[21,26,27]. 식 (18)은 이러한 불순물 농도의 상대적 변화를 정량화하는 관계 식으로 이용하면 편리하리라 생각된다.

(3) 도너 불순물(Donor Impurity)

도너 불순물은 호스트 재료의 원소보다 높은 산화수를 갖기 때문에 상대적으로 호스트 재료의 금속이온 자리에 비해 보다 많은 산소를 동반하게 된다. 예컨대 $BaTiO_3$ 에 Nb_2O_5 를 첨가하면 Nb이 Ti을 치환할 때 다음 세가지 반응식을 고려할 수 있다.



처음 두 식 (19)와 (20)은 포함된 모든 산소가 고용체 내에 포함된 경우이다. 전기적 중성 조건은 이온결합에 의하여 이루어진다. 식 (21)에서는 Nb_2O_5 에 포함된 호스트 재료에 비해 과량의 산소는 고용체 격자로부터 추출되며 이온상태에서 가졌던 2개의 전자를 내 놓아서 전기적 보상을 한다. 전절에도 언급했듯이 식(19)에 의한 인터스탈 O_i'' 는 조밀 충전된 페롭스카이트에서는 매우 불합리한 결합이다. 식(20)의 타이타늄 공공은 너무나

큰 전하적 결함 때문에 결정화학적으로 실현성 없는 결합으로 알려져 있다[29]. 식(21)에 의한 도너 불순물 용해반응은 역학적으로 불리한 결합모델을 포함하지 않으며 재료는 과잉의 전자 charge carrier를 갖는 N-type 재질임을 알 수 있다. Fig. 3은 서로 다른 도너 불순물 함량에서 Fig. 2에 나타나는 결합농도의

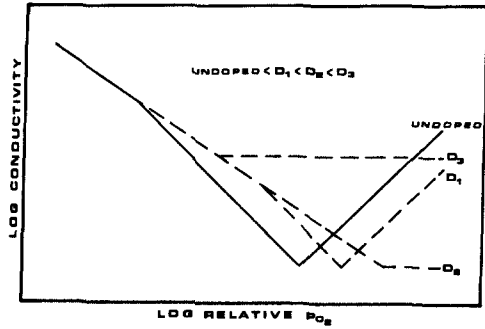


Fig. 3 Schematic progression of equilibrium conductivity profile at a given temperature for increasing concentrations of donor impurities, D [ref. 29].

상대적 변화가 전기 전도도에 미치는 영향을 나타내는 그림이다. 도너 불순물에 의한 과량의 산소가 격자밖으로 축출될때, 엑셉타 불순물에 의해 외부적 산소공공(extrinsic oxygen vacancy)을 포함하고 있는 BaTiO₃에서 방출된 산소는 엑셉타 불순물에 의한 산소공공에 먼저 채워진다.

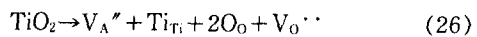
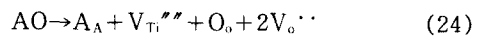
$$(V_O^{\cdot\cdot})_{\text{from acceptor}} + (1/2O_2 + 2e^-)_{\text{from donor}} = O_O \quad (22)$$

식(22)는 도너 불순물에 의한 산소공공 소모를 나타내며 엑셉타 불순물이 도너 불순물에 의하여 상호 보상됨을 의미한다. 식(18)에 의하여 전기 전도도 최소값이 엑셉타 불순물 경우와는 반대로 보다 높은 산소 분압 쪽으로 이동함을 알 수 있다. Fig. 3에서 처럼 D₁인 도너 농도에서는 전도도 최소값이 순수한(undoped) 재질 보다 높은 산소 분압에 위치한다. 외부적 산소공공이 모두 채워지면 식(21)에 의하여 과잉의 산소는 방출되며 반도성 재질이 된다. D₂ level에서는 더이상 과잉

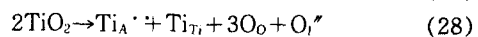
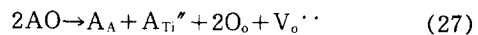
의 산소공공은 남아 있지 않으며 도너 불순물에 의하여 제공된 전자에 의하여 전기 전도도가 P_{O2}에 무관한 영역이 된다. 도너 농도가 증가함에 따라 P_{O2}에 무관한 지역은 보다 낮은 산소분압 쪽으로 확대된다. 이러한 결합모델은 도너 불순물 첨가량이 500ppm 이상일때 전기전도도는 P_{O2}와 온도에 무관한 재질이 된다고 보고되었다[29]. 이와같은 도너 불순물 함량에 따라 전기전도도 최소값 이동은 엑셉타 불순물에 의한 전기전도도 거동에 대한 결합모델과 잘 일치된다.

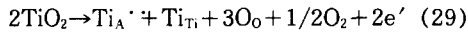
IV. 양이온 비화학양론 (Cation Nonstoichiometry)

지금까지는 페롭스카이트 격자에서 양이온 사이의 화학양론은 1:1비로 유지되고 있다는 가정하에서 격자결합을 고찰했다. 그러나 ATiO₃와 같은 삼성분계 산화물에서는 양이온과 음이온의 화학양론적 비 뿐만 아니라, 양이온(금속원자)들 사이에서도 화학양론적 비가 고려되어야 한다. 양이온간의 비화학양론은 ATiO₃에서 AO나 TiO₂의 과잉(excess) 또는 결핍(deficiency)이 어떤 반응을 통해 용해되는지를 고찰해야 한다. 다음 네 가지 반응식에 의해서 과량의 양이온이 용해되는 것을 알아보면,



식(23)과 (25)는 과잉 양이온에 의해서 전체 격자 자리수에는 변화가 없지만 식(24)와 (26)에 의한 용해는 새로운 자리를 과량의 양이온이 화학양론에 맞추어 생성시킨다. 전절에서도 언급했지만 페롭스카이트 구조에서 인터스티셜 자리에 양이온이나 음이온을 수용한다는 것은 결정화학적으로 매우 불합리한 구조이다. 따라서 페롭스카이트 결합모델로부터 침입형 결합은 제외되어야 한다. 양이온이 위치를 교환하여 결합을 만들때는 다음 세 가지 경우를 고려해야 한다.





식(27)은 A 이온이 B(Ti) 자리를 점유하여 역셍타 불순물로서 용해되는 현상인데 BaTiO₃와 CaTiO₃에서 A site 이온이 과잉 ($A >_{\text{Ti}} > 1$)일때 Ti 자리에 Ca 치환이 가능하다[21, 26]. 식(28)에 의한 용해도는 인터스탈 자리 존재하는 산소이온 때문에 역학적으로 매우 불리한 결합구조이며 만일 과잉의 산소가 식(29)처럼 방출된다면 산소이온이 갖는 전자를 제공하여 N-type 반도체를 형성할 수 있지만 이러한 현상은 관찰된 바 없다. Ti 이온이 큰 A 자리를 점유하여 산소와 함께 면심입방정 구조를 형성하기란 크기가 너무 작다.

과량의 BaO나 TiO₂가 용해될 때 고려되는 결합모델은 식(24)나 식(26)에 의하여 표시되며 두 식 모두 산소공공을 포함한다. 이러한 산소공공은 산화 환원에 매우 민감한 반응을 보인다. 산소공공 농도는 전기전도도를 산소분압에 따라 측정할 때 P-N transition 위치를 결정해 준다. 과량의 BaO나 TiO₂의 용해도는 BaTiO₃에서 매우 적으며 전기전도도 최소값이 무시할 정도로 적은 이동을 보인다[30]. 이러한 현상은 역셍타 배경 불순물(~100 ppm)량에 비해 BaO나 TiO₂ 용해도가 무시할 정도로 작다는 것을 의미한다. 미세조직 연구나 상평형도 또한 화학양론적 조성으로부터 고용한계가 보고되어 있지 않으며, Smyth 등은 100ppm 정도의 BaO나 TiO₂ 용해도 한계를 보고하였다[30-34].

Wietek 등은 SrTiO₃에서 평형상태의 전기전도도 측정을 통해 TiO₂ 첨가가 전기전도도 최소값을 보다 낮은 산소분압 쪽으로 이동시킨다고 보고하였다[12]. 급냉한 시편에서 보다 많은 이동이 관찰되었는데, 이것은 시편내에 보다 많은 TiO₂ 용해도를 유지한 것이며 높은 산소공공 농도 때문에 나타나는 현상이다. 이러한 현상은 화학양론적 조성에서는 관찰되지 않았다. 불순물이 인위적으로 첨가되지 않는 시편의 배경 역셍타 불순물량을 100ppm이라 가정할 때 서냉한 시편과 급냉한 시편에서 과량의 TiO₂ 용해에 의한 산소공공은 ~200ppm과 ~300ppm임을 전기전도도 최소값 위치 이동으로부터 계산할 수 있다. 과량의 SrO의 용해도는 전기전도도에 의하면

TiO₂보다 작은 용해도를 보인다[12]. 그러나 SrTiO₃에서는 BaTiO₃나 CaTiO₃와는 달리 과량의 SrO는 점결함으로 용해되기 보다는 Ruddlesden-Popper 구조로써 초격자를 유지하며 NaCl 구조와 Perovskite 구조를 연속해서 적층하는 새로운 결정구조를 형성한다[35].

BaTiO₃나 SrTiO₃에서 A site 금속이나 B site 금속은 점결함으로서 용해도가 극히 제한적인데 비해 CaTiO₃에서 상당량의 CaO나 TiO₂의 용해도가 관찰된다[21]. Table 1에 세가지 단순 페롭스카이트 구조에서 비화학양론

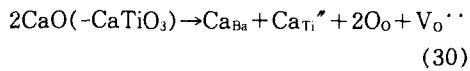
Table 1. Solubility of Excess AO and TiO₂ in ATiO₃ Perovskite Structure

Excess Metal Oxide	BaTiO ₃	SrTiO ₃	CaTiO ₃
BaO	<100ppm ^[30]	×	×
SrO	×	~200ppm ^[12]	×
CaO	~1000ppm ^[26]	×	~5000ppm ^[36]
TiO ₂	~100ppm ^[31]	~300ppm ^[12]	~2000ppm ^[36]

× : data not available

에 의한 양이온 용해도에 대하여 정리하였다. 평형상태의 전기 전도도 역시 과량의 TiO₂를 포함한 시편에서 전기전도도 최소값이 보다 낮은 산소분압 쪽으로 이동함과 동시에 절대값의 상승 및 산소분압에 무관한 수평한 영역이 확장된다. 이것은 BaTiO₃와 SrTiO₃에서 역셍타 불순물에 의한 산소공공의 증가에 의해서 나타나는 현상과 잘 일치한다[11,22]. 높은 전기전도도와 넓은 최소값 영역은 Takahashi등이 측정한 역셍타 불순물이 첨가된 시편에서도 같은 현상이 나타난다[24]. 이러한 전기 전도도 거동은 높은 mobility의 산소공공의 이동에 의한 이온전도 현상으로 설명될 수 있다. 특히 과량의 CaO 용해는 화학양론적 BaTiO₃에서 식(27)에 의하여 Ca 이온이 A site와 B site를 점유하며 용해한다. CaTiO₃에서만 유일하게 과량의 A site 이온이 포함될때 현저한 전기전도도 최소값 이동이 관찰된다. CaO의 증가에 따라 전기전도도 최소값은 낮은 산소분압 방향으로 이동하며 최소값의 절대값은 상승한다. 이러한 현상은 다

음식에 의한 결함 모델로 산소공공의 증가를 예시한다.



식 (30)에 의한 CaO의 용해도는 BaTiO₃에서 (Ca + Ba)/Ti > 1일때 나타나는 현상과 잘 일치한다[26]. 그리고 A site가 충분치 못할때 (Ca/Ti) > 1) Ca이 B site를 점유하기 때문에 CaTiO₃에서도 과잉의 CaO에 의한 V_{Ti}'' 결함은 제외되어야 하며 Ca_{Ti}''에 의해 산소공공은 전기적으로 보상된다.

V. 결론(Conclusion)

1) 프렌켈결함은 높은 원자충전밀도 때문에 매우 불리한 결함이며, 쇼트키결함 농도는 원료나 시약중에 존재하는 aliovalent 불순물 농도에 비해 너무 작은 값이다. 고유 이온결함은 실제적으로 결함농도에 영향을 주지 못할 정도의 작은 양이다.

2) 현재 사용되고 있는 원료나 시약은 역셉타 불순물을 완전히 배제할 수 없다. 결함 농도는 순수한(undoped) 물질에서 수백 ppm의 배경 역셉타 불순물에 의하여 지배되고 있으며 음전하로 대전된 이온결함은 +2로 대전된 산소 공공(V_O'')에 의하여 전기적 중성 조건이 만족된다.

3) 산소 결핍의 n-type 영역과 산소과잉의 p-type 영역사이에서 전기 전도도 최소값이 존재하며, 이곳에서는 산소함량과 금속원소 총량이 등가이며 고유 전자결함에 의한 전자와 전자홀만이 전도에 기여한다.

4) 전기 전도도 최소값이 나타나는 산소 분압은 산소공공 농도에 영향을 받으며, 산소공공 농도를 10배 증가시키면 100배 낮은 산소 분압으로 최소값이 이동한다. 최소값 이동은 순수 역셉타 함량을 상대적으로 나타내는 기준이 된다.

5) 역셉타 불순물에 의한 산소공공은 도너 불순물이 용해될때 축출되는 산소에 의해 채워지며 산소공공의 농도는 감소한다. 도너 불순물은 전기전도도의 최소값을 산소분압이 높은 쪽으로 이동시키며 p-type 영역이 줄어들어 n-type 반도체 성 재질이 된다.

6) BaTiO₃나 SrTiO₃에서 과량의 AO나 TiO₂

용해는 제한적이며, 수백 ppm의 TiO₂ 용해도를 보인다. CaTiO₃에서는 CaO나 TiO₂ 모두 수천 ppm까지 용해도가 가능하며, 과량의 CaO에서는 Ca_{Ti}''과 V_O'' 결함모델이 가능하다.

참고 문헌

1. L. Pauling, Nature of the Chemical Bond, 3rd ed., Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1960
2. F.A. Kroger and H.J. Vink, p 307 in Solid state physics, Vol. 3, Ed. by F. Seitz and D. Turnbull, Academic press, New York, 1956.
3. G.V. Lewis and C.R.W. Catlow, Radiat. Eff., 73[1-4] 307-14 (1983)
4. J. Daniels, K.H. Hardth, D. Hennings, R. Wernicke, Phillips Research Report, **31**, 487 (1976)
5. N.G. Eror and D.M. Smyth, J. Solid State Chem, **24**, 235 (1978)
6. A.M.J.H. Seuter, Phillips Research Report Suppl. No. **3** (1975)
7. G.V. Lewis and C.R.W. Catlow, J. Phys. Chem. Solids, **47**[1] 89-97 (1986)
8. S.A. Long and R.N. Blumenthal, J. Am. Ceram. Soc., **54**[10] 515-19 (1971)
9. S.A. Long and R.N. Blumenthal, J. Am. Ceram. Soc., **54**[10] 577-83 (1971)
10. N.H. Chan and D.M. Smyth, J. Electrochem. Soc., **123**[10] 1584-85 (1986)
11. N.H. Chan R.K. Sharma and D.M. Smyth, J. Electrochem. Soc., **128**[8] 1762-1769 (1981)
12. S. Witek, D.M. Smyth, H. Pickup, J. Am. Ceram. Soc., 67[5] **373**-75 (1984)
13. T. Inoue, N. Seki, T. Kaminae, K. Eguchi and H. Arai, Solid State Ionics, **48**, 283-288 (1991)
14. G.M. Choi and H.L. Tuller, J. Am. Ceram. Soc., **71**[4] 201-205 (1988)
15. N.G. Eror and U. Balachandran, J. Sol. State Chem. **42**, 227-241 (1982)
16. U. Balachandran and N.G. Eror, J. Sol.

- State Chem. **39**, 351-359 (1982)
17. U. Balachandran and N.G. Eror, J. Mat Science, **17**, 2133-2140 (1982)
 18. N.G. Eror and U. Balachandran, J. Sol. State Chem. **43**, 196-203 (1982)
 19. U. Balachandran, B. Odekirk and N.G. Eror, J. Sol. State Chem. **41**, 185-194 (1972)
 20. U. Balachandran, N.G. Eror, Mat. Science Engineering **54**, 221-228 (1982)
 21. Y.H. Han, Korean J. Mat. Res., 2[3] 207-212 (1992)
 22. N.H. Chan, R.K. Sharma and D.M. Smyth, J. Am. Ceram. Soc., **65**[3] 167-170 (1982)
 24. T. Takahashi, "Solid state fuel cell" Chap. 24 in Physics of electrolytes vol. 2. Ed. By J. Hladik, Academic Press, New York (1972)
 25. X.W. Zhang, Y.H. Han, M. Lal and D.M. Smyth, J. Am. Ceram. Soc., **70**[2] 100-103 (1987)
 26. Y.H. Han, J.B. Appleby, D.M. Smyth, J. Am. Ceram. Soc., **70**[2] 96-100 (1987)
 27. H.M. Chan, M.P. Harmer, M. Lal and D. M. Smyth, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **31** 345-50 (1984)
 28. W.R. Buessem and M. Kahn, J. Am. Ceram. Soc., **54**[9] 458-61 (1971)
 29. N.H. Chan and D.M. Smyth, J. Am. Ceram. Soc., **67**[9] 285-88 (1984)
 30. Y.H. Hu, M.P. Harmer and D.M. Smyth, J. Am. Ceram. Soc., **68**[7] 372-376 (1985)
 31. R.K. Sharma, N.H. Chan, D.M. Smyth, J. Am. Ceram. Soc., **68**[8] 448-451 (1981)
 32. D.E. Race and R. Roy, J. Am. Ceram. Soc., **38** 102 (1955)
 33. H.M. O'Bryan, Jr. and J. Thompson, Jr., J. Am. Ceram. Soc., **57**[12] 552-26 (1974)
 34. T. Negas, R.S. Roth, H.S. Parker and D. Minor, J. Sol. State Chem., **9**[3] 297-307 (1974)
 35. S.N. Ruddlesden and Popper, Acta Cryst., **11**, 54-55 (1958)