

## YF<sub>3</sub> 첨가에 따른 CaF<sub>2</sub> 결정의 고체전해질 특성에 관한 연구

차용원, 박대출, 오근호

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

### A study on the electrolytic properties of CaF<sub>2</sub> crystals with YF<sub>3</sub> addition

Y.W. Cha, D.C. Park and K.K. Orr

*Dept. of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*

요 약 Bridgman법에 의해 성장속도를 변화시키면서 CaF<sub>2</sub> 결정을 육성시켰으며, 각 성장속도에 따른 이온전도도의 변화를 알아보기 위하여 AC Impedance Analyzer를 사용하여 그 전기적 특성을 고찰하였다. 성장속도가 증가함에 따라 CaF<sub>2</sub> 결정은 단결정에서 다결정으로 육성되었으며, 그로 인한 여러가지 결함 및 계면의 변화에 따라 이온전도도는 크게 변화하였다. 또한, CaF<sub>2</sub> 결정을 더욱 무질서(disorder)화 시키고 여분의 불소 이온 carrier와 공공(vacancy)을 증가시키기 위하여 YF<sub>3</sub>를 첨가하여 Ca<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> 결정을 얻었으며, YF<sub>3</sub>의 첨가량의 변화에 따른 Ca<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> 결정의 이온전도도의 변화를 조사하였다. CaF<sub>2</sub> 결정과 Ca<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> 결정의 온도변화에 따른 이온전도도의 변화를 비교하여 결함 및 clustering이 고체전해질의 전기적 성질에 미치는 영향을 조사하였다.

**Abstract** CaF<sub>2</sub> crystals were grown with various growth rates by Bridgman method, and the electrical properties of these were studied to examine the changes of ionic conductivities with growth rates by AC Impedance Analyzer. As the growth rates were higher, CaF<sub>2</sub> crystals were grown to polycrystals from single crystals. And as grain boundaries and various defects were altered, the ionic conductivities were changed dramatically. YF<sub>3</sub> added to CaF<sub>2</sub> for disorderizing CaF<sub>2</sub> structure and improving the number of F<sup>-</sup> carriers and vacancies in CaF<sub>2</sub> crystals. Then Ca<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> crystals were gained. And the ionic conductivities of Ca<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> crystals were investigated with YF<sub>3</sub> addition. The ionic conductivities of CaF<sub>2</sub> and Ca<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> crystals with temperatures were compared. In addition, the effects of clusterings and defects on the electrical properties of solid electrolytes were researched.

서 Superionic Conductor라고도 불리운다. 고체 전해질은 전자전도가 아닌 전해질 전도과정을 통해 전기전도도를 갖는 재료이며, 여러종류의 고체전해질이 존재한다. 또한 이 재료의 특성은 기능적으로 매우 중요하며 최근에 이 분야에 대한 연구의 중요성이 점차 증대되고 있다. 이것은 새로운 에너지원(energy sources)에 대한 관심의 증가에 기인하고 있다. 그러나 아직까지도 고체전해질의 전도기구(mechanism)가 명확히 밝혀진 것은 아니다.

여러종류의 고체전해질 중에서 fluorite 구조 고체전해질은 그 구조나 결합상태에 있어서 매우 단순하므로, superionicity의 이론적 연구나 실험적 연구에 있어서 매우 이상적인 시스템이다[1].

따라서, 본 연구에서는 대표적인 fluorite 구조를 갖는  $\text{CaF}_2$  결정과  $\text{CaF}_2$  결정의 무질서화를 증가시키고 이동 carrier와 공공의 수를 증진시키기 위하여  $\text{YF}_3$ 를 첨가한  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  결정의 이온전도도 및 전기적 성질을 비교, 고찰하였다.

## 2. 고체전해질

일반적으로 전도성에는 전자전도와 전해질전도의 두 종류가 있다. 전자전도는 보통 물질이동(material transport)을 동반하지 않지만 전해질 전도에서는 물질이동이 일어난다. 그러나 이 두 과정은 모든 물질내에서 정도의 차이는 있지만 함께 발생한다[2].

보통 전해질은 용액속에서 이온으로 해리해 있어, 전기장을 걸면 이 이온이 전하를 운반하게 된다[3]. 그러나, 고체상태이면서도 액체상태의 이온이동에 견줄만한 이온 전도도를 나타내는 재료들이 있다.

이러한 재료는 보통 고체전해질이라 불리우며, 점결합을 갖는 이온 결정체들이 대부분이다. 거의 모든 결정체들은 최소한 평형농도의

결합을 가지고 있으며, 이러한 결합들의 생성과 소멸에 의해 전도성이 나타난다.

### 2.1. $\text{CaF}_2$ 결정과 $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ 결정의 구조

$\text{CaF}_2$ 는 fluorite 구조를 가지며 Fig. 1에 그 결정구조를 나타내었다.

각 단위포에는 4개의  $\text{Ca}^{2+}$  원자와 8개의  $\text{F}^-$  원자로 되어있다. 각 Ca 원자는 정육면체의 꼭지점에 위치한 8개의 F 원자에 의해 둘러싸여져 있으며, 각 F 원자는 Ca 원자가 이루는 정사면체의 중심에 위치해 있다[4].

$\text{CaF}_2$  결정 구조의 특징은 F 원자가 이루는

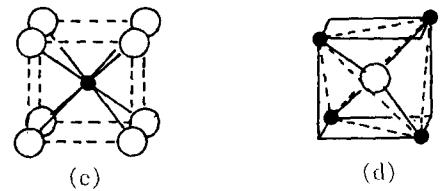
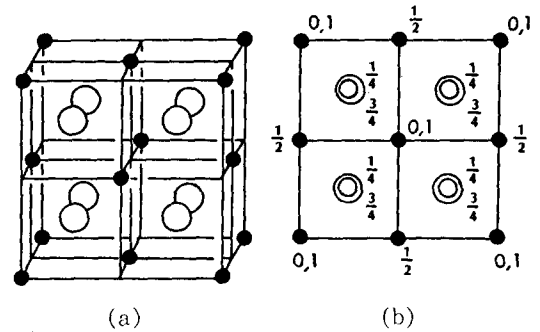


Fig. 1. Structure of  $\text{CaF}_2$ . (a) Perspective view of the unit cell, (b) Projection on the plane of a cube face, (c) Perspective view of the environment of the Ca atom and (d) Perspective view of the environment of the F atom.

fluorite 구조 육면체의 중심이 비어있다는 것이다. 즉, F 원자가 이루는 육면체의 반은 중심이 Ca 원자로 채워져 있으며, 나머지 반은 비어있다. 이렇게 비어있는 공간(site)은 Frenkel disorder를 야기시키는데 CaF<sub>2</sub>인 경우, 음이온 Frenkel energy는 2.75eV이고 양이온 Frenkel energy는 8eV가 된다. 따라서 CaF<sub>2</sub>는 음이온 Frenkel disorder, 즉 antiFrenkel disorder가 지배적인 결함구조를 가지게 되며, 이로 인해 fluorite형 고체전해질이 가능한 것이다[5].

음이온 cube에 있는 한 음이온이 열적으로 활성화되어 Ca 원자가 채워져 있지 않고 비어있는 공간으로 이동하면, 격자점에 7개의 음이온만이 있는 결함육면체(defect cube)가 8개 남게 된다. 이러한 결함육면체 내의 음이온들은 결정내의 전기적 중성을 이루기 위해 양이온쪽으로 끌려가게 되며, 결함육면체내의 공간에 위치한 음이온 주위의 음이온들은 결함육면체로부터 반발되어 나온다. 이러한 두 경향은 서로 계속해서 공존하게 된다. 한편 이러한 현상에 반발하는 힘도 작용하게 된다. 즉 주위의 육면체들은 본래의 모습으로 되돌아 가려고 한다.

음이온 cube의 격자점에 위치해 있었던 한 음이온이 공간으로 침입해 들어감으로써 생긴 결함육면체로부터 두번째 음이온이 주위의 침입형 자리(interstitial site)로 여기될 수 있으며, 이런 경우 이 결함육면체는 격자점에 존재하던 2개의 음이온을 잃게 되며 다른 7개의 결함육면체는 하나의 음이온만을 잃게 된다. 따라서 양이온 주위는 더욱 뒤튼린 구조를 갖게 되어 부격자 무질서화(sublattice disorder)를 유발시키며, 이온 이동의 활성화 에너지를 감소시킨다[6].

Ca<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> 구조에서는 Y<sup>+3</sup> 이온에 의해 Ca<sup>+2</sup> 이온이 치환되면서 야기된 여분의 F<sup>-</sup> 이온은 침입형 자리에 위치하게 된다. Fig. 2에서 처럼 이러한 침입형 자리에는 두가지 종류가 있다. 즉 하나는 공공으로부터 <110>방향을 따라

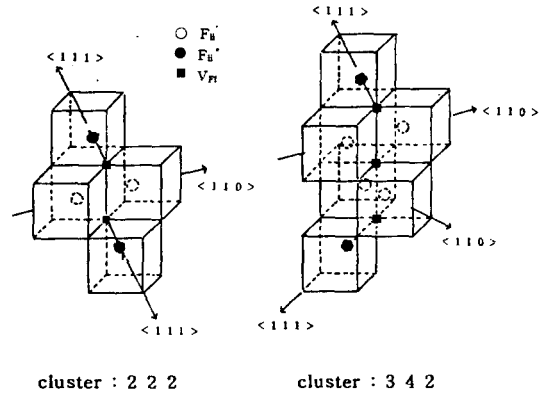
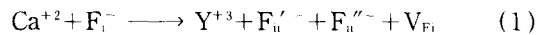


Fig. 2. Clustering defects [7].

배열되어 있으며(F<sub>II'</sub>), 다른 하나는 <111>방향을 따라 배열되어 있다(F<sub>II''</sub>). 또한, 정상적으로 위치한 양이온자리의 일부분(F<sub>I</sub>)은 비어있다. 정상위치(F<sub>I</sub>)와 침입형자리 F<sub>II'</sub>, F<sub>II''</sub>를 따라 배열한 F<sup>-</sup> 이온의 분포는 조성(x)의 함수로 되어 있다.

F<sub>I</sub>, F<sub>II'</sub>와 F<sub>II''</sub> 원자의 농도는 다음의 이상적 치환모델(ideal substitution model)로부터 야기된다.



이러한 모델을 통해 yttrium 원자가 calcium 원자 자리로 치환되어 들어갈 때 침입형 자리에 불소이온이 2개 존재하게 되고 하나의 공공을 형성하게 된다.

Ca<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> 고용체내에서 그 전기적 특성은 고용체내의 short-range order의 존재여부에 관계된다. 즉, clustering이 물질이동에 커다란 영향을 미친다. Cluster는 보통 3개의 정수(n<sub>1</sub>; n<sub>2</sub>; n<sub>3</sub>)로 표현되며, 이것은 각각 vacancy; normal site; interstitial site의 비(比)를 나타낸다[8].

(222) cluster에는 공공과 침입형 원자가 같은 비율로 존재하고 있어 Frenkel disorder를 형성하게 된다. 이때 생성된 공공과 침입형 원

자의 상호작용에 의해 공공의 확산이 방해된다. 따라서 이온 이동에 대한 활성화에너지를 증가시켜 이온전도를 방해한다. 그러나, (342) cluster에서는 각각 1개의 자유공공(unbound vacancy)이 생성되며, 따라서 이온전도를 크게 향상시키고 활성화에너지를 감소시키는 역할을 한다.

그런데, 이러한 (342) cluster가 (222) cluster와 합체되어 multi-cluster를 형성하게 되면, 자유공공이 cluster내에 trap되어 전도도에 기여하지 못한다[9,10].

그러므로, 이러한 cluster의 존재여하에 따라 이온전도도는 변하게 되는데  $YF_3$  첨가량이 증가함에 따라 (222) cluster보다 (342) cluster가 더 지배적으로 된다.

### 3. 실험방법

#### 3.1. 시편제조

##### 3.1.1. $CaF_2$ 결정 육성

Fig. 3은  $CaF_2$  결정성장 실험의 공정도를 보여주고 있다. 미국 Aldrich사의 3-N  $CaF_2$  분말을 출발원료로 선택하였다.  $CaF_2$ 는 수분흡착력이 강하기 때문에 건조과정을 거쳐 결정성장시 수분에 의해 발생할 수 있는 가수분해를 방지하였으며, 이렇게 건조된 분말을 도가니에 충전시켰다.

유도가열에 있어서 도가니는 그 자체가 발열체로서 작용하므로 work coil 내의 도가니 위치는 매우 중요하다. 따라서 여러차례 실험을 통하여 최적의 온도구배를 유지하는 위치에 도가니가 위치하도록 하였다.

최소  $10^{-3}$  torr 정도의 진공이 유지되지 않으면 고온에서 graphite가 산화되므로, graphite 도가니와 반사판의 산화를 방지하기 위하여 Rotary pump로  $10^{-3}$  torr 까지 진공을 유지한 후 아르곤(Ar) 가스를 1.1~1.2atm의 압

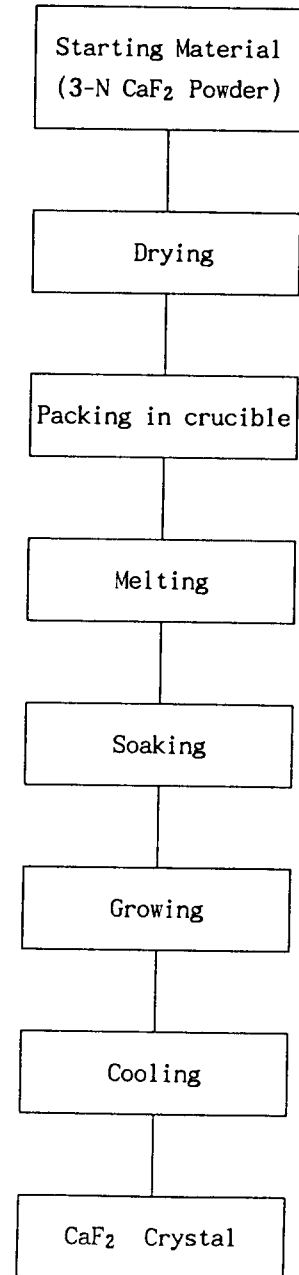


Fig. 3. Flow chart of  $CaF_2$  crystal growth.

력으로 계속 주입하였다.

불안정한 RF 전력의 열진동 현상(thermal oscillation)에 의해 결정내에 열응력이 발생할 수 있으며, 이는 결정내에 subgrain boundary를 생성시킨다. 따라서 CaF<sub>2</sub> 용융온도인 1400 °C까지 서서히 출력을 올린 후 용융물의 안정화를 위해 3~4시간 정도의 유지시간(soaking time)을 가졌다.

이러한 유지시간을 가진 후 도가니를 아래쪽으로 천천히 하강시키면서 결정을 육성하였다.

결정성장 속도는 2, 3, 5, 8, 11, 18mm/hr로 정하여 행하였으며, 육성된 결정을 1×1cm, 두께 4mm의 plate 형태로 만들어 임피던스 측정을 위해 잘 연마한 후 Ag paste를 직경 6mm의 원형으로 screen하여 전극을 부착시켰다. 이때 전극과 시편의 접촉을 좋게 하기 위하여 로에서 600°C로 10분간 유지하였다.

### 3.1.2. Ca<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> 결정 제조

Fig. 4는 CaF<sub>2</sub>와 YF<sub>3</sub>의 상평형도를 보여주고 있다[11].

그림에서 알 수 있듯이 CaF<sub>2</sub>에 대한 YF<sub>3</sub>의 고용한계는 약 55mol%이다. 따라서 본 실험에서는 x = 0.02, 0.05, 0.15, 0.23, 0.35의 5가지

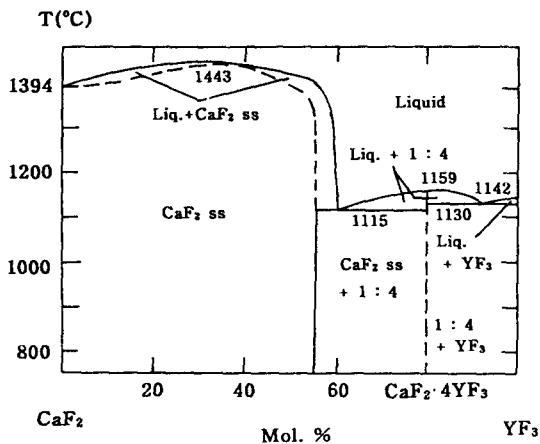


Fig. 4. System CaF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub>; tentative. 1 : 4 = CaF<sub>2</sub> : 4YF<sub>3</sub>.

조성을 택하여 실험하였다.

YF<sub>3</sub>가 각각 0.02, 0.05, 0.15, 0.23, 0.35 mol % CaF<sub>2</sub>에 첨가되도록 OHAUS사의 GT480 전자저울로 정확히 칭량한 후, Isopropyle alcohol을 용매로 24시간 습식혼합하였다. 이 혼합물을 Hot Plate 위에서 가열하면서, 밀도차에 의한 입도분리를 방지하기 위하여 magnetic bar를 이용하여 건조시킨 후 120°C의 항온 건조기에서 다시 건조하였다. 이렇게 건조시켜 얻은 분말을 알루미늄 유발에서 분쇄하여, 봉 형상으로 1차 형성한 후 1.5ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 냉각가압성형(Cold Isostatic Press)을 행하였다.

성형된 시편을 MoSi<sub>2</sub> 발열체를 이용한 로에서 900°C로 5시간 소결하였다. 이때 승온속도는 20°C/min로 하였으며 로냉하였다.

이렇게 얻어진 봉형상의 소결체를 1×1cm, 두께 4mm로 절단하여 시편을 만들었으며, 임피던스 측정을 위해 각 시편의 결정표면을 잘 연마한 후 Ag paste를 직경 6mm의 원형으로 screen하여 전극을 부착하였다. 이때 전극과 시편의 접촉을 좋게 하기 위하여 600°C에서 10분간 가열하였다.

### 3.2. 물성분석 (Impedance 분석)

Fig. 5는 본 연구의 임피던스 분석을 위하여 사용한 AC Impedance Analyzer의 모식도이다.

임피던스 분석장치에 내장되어 있는 IEEE 488 board와 PC의 IEEE 488 bus를 서로 연결시키고, 측정용 로의 온도 조절장치와 PC를 RS-232 interface로 서로 연결시켜 각 온도에서 측정된 data가 PC에 자동입력되는 시스템을 만들었다. 시편은 노내에 위치한 유도가열 코일내의 지지대 위에 위치한다. 이때 측정온도는 180°C에서 20°C씩 유도가열 방법으로 승온하면서 420°C까지 측정하였다.

이때 측정된 복소 임피던스는 Hewlett Packard사 4192A LF Impedance Analyzer를

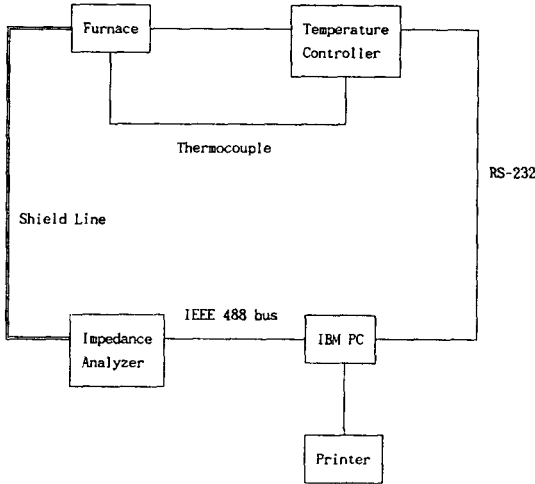


Fig. 5. Schematic diagram of AC impedance measurement apparatus.

사용하였으며, 주파수를 재료특성에 맞게 적절히 변화시키면서 5Hz~13MHz 범위에서 two-probe method로 측정하였다.

$$E = I Z_{total} \quad (2)$$

$$Z_{total} = Z' + Z''j \quad (3)$$

$$Z_{total} = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} = \rho \frac{L}{A} \quad (4)$$

여기서,

E : potential의 파동함수 진폭(amplitude)

I : 전류의 파동함수 진폭

Z : 임피던스

$\rho$  : 비저항

L : 시편의 두께

A : 시편에 부착한 전극 면적.

위 식과 얻어진 임피던스 자료, 시편의 두께, 전극면적으로부터 전기전도도를 계산하였으며,

$$\sigma = A \exp(-\Delta E/kT) \quad (5)$$

여기서, A : 상수.

식(5)로 부터 이온전도의 활성화에너지를 구하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4.1. CaF<sub>2</sub> 결정의 이온전도도

성장속도를 2, 3, 5, 8, 11, 18mm/hr로 변화시키면서 얻어진 CaF<sub>2</sub> 결정의 임피던스 측정 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

위 그림에서 알 수 있듯이 고주파 영역에서 저주파 영역으로 변환에 따라 반원을 형성하며 실수 임피던스 축과 만나고, 이때 이 실수(實數) 임피던스 값이 그 시편의 저항에 해당한다.

실수 임피던스 축과 만나는 반원 이외에 더 진행되는 임피던스 값들은 결정과 전극 계면이 이동 carrier인 불소 이온의 이동을 방해하여 생기는 것이다. 이것은 Z' 축과 -jZ'' 축 사이에 45°의 각을 이루며 진행하므로 결정/전극 계면에 도달하는 불소 이온이 전극/대기 계면까지 확산기구(diffusion mechanism)에 의해 진행해간다고 생각된다.

식(4)에 의해 이온전도도를 구한 후 log  $\sigma$  값을 각 온도의 역수에 대하여 조사하여 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7은 CaF<sub>2</sub> 결정의 이온전도도의 온도 의존성을 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 각 시편은 온도가 상승할수록 이온전도도가 직선적으로 증가한다.

이것은 다음 식이 보여주는 것처럼 hopping rate가 증가하기 때문이다[12].

$$W_p = W_e \exp(-\Delta E/kT) \quad (6)$$

$$\sigma = K W_p = (Ne^2 a^2 / kT) \gamma C (1-C) W_p \quad (7)$$

여기서,

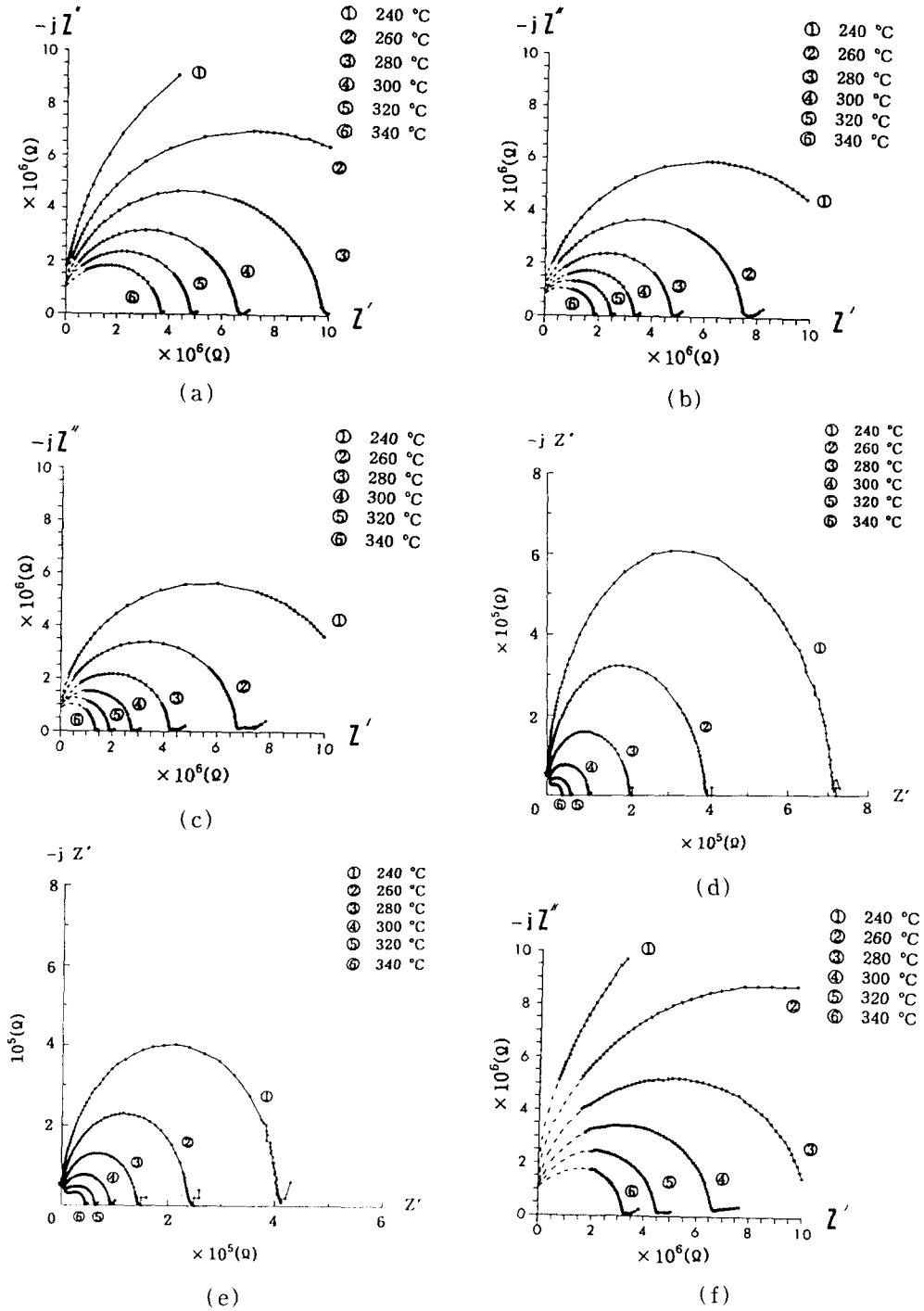


Fig. 6. Complex impedance plots of CaF<sub>2</sub> crystals in the frequency range of 5Hz~13MHz. The growth rates are (a) 2mm/hr, (b) 3 mm/hr, (c) 5mm/hr, (d) 8 mm/hr, (e) 11mm/hr and (f) 18mm/hr.

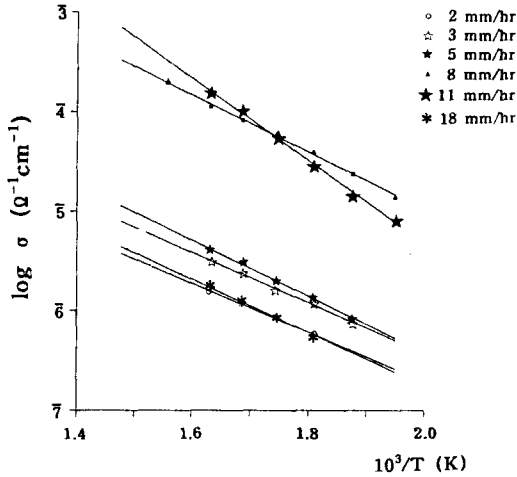


Fig. 7. Temperature dependence of the conductivity of  $\text{CaF}_2$  crystals.

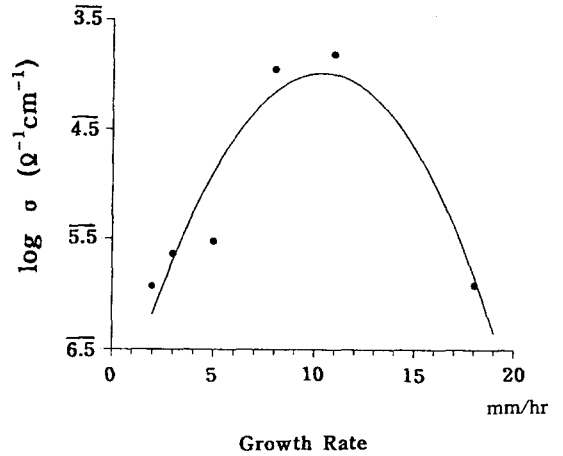


Fig. 8. Growth rates dependence of the conductivity of  $\text{CaF}_2$  crystals at  $340^\circ\text{C}$ .

$W_p$  : hopping rate

$W_0$  : effective attempt frequency

$a$  : hopping distance

$C$  : concentration of mobile ions

$N$  : equivalent lattice sites per unit volume

$\gamma$  : geometrical factor

$e$  : electronic charge.

즉 전도과정은 열적활성화 과정이므로 온도가 상승함에 따라  $W_p$ 가 증가함으로 전도도는 증가하게 된다.

각 성장속도에 대하여 온도에 따른 이온전도도의 변화는 각각 직선적으로 변하므로, 성장속도 변화에 따른 이온전도도의 변화는 각 온도에 대해 같은 유형을 보인다. 따라서 Fig. 8에서는  $340^\circ\text{C}$ 를 기준으로 결정성장 속도의 변화에 따른 이온 전도도의 변화를 나타내었다.

결정성장속도가 작을수록 육성된 결정은 단결정이 되며, 따라서 공공 및 점결함 자리의 수가 감소한다. 불소 이온이 이동하기 위해서는 격자내에 빈 격자 자리 또는 침입형 자리가

존재하여야 하며 이온전도도는 이러한 결함의 양이 증가할수록 증가하게 된다. 그러나 결정 성장 속도가 지나치게 커지게 되면 육성된 결정은 다결정으로 되며, 이때 결정내에 존재하는 계면에 의해 불소이온의 이동이 방해받으므로, 결정성장속도의 증가에 따라 결함의 양이 증가하여 이온전도도를 향상시키더라도 전체 이온전도도는 감소하게 된다. 따라서, 결정성장속도를  $11\text{mm/hr}$ 로 하여  $\text{CaF}_2$  결정을 육성시켰을 때가 가장 이온전도도가 높다는 것을 알 수 있었다.

#### 4.2. $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ 결정의 이온전도도

$\text{CaF}_2$ 에  $\text{YF}_3$ 를 각각 0.02, 0.05, 0.15, 0.23, 0.35mol% 첨가하여 만든 시편의 임피던스 값을 Fig. 9에 나타내었다.

$\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  결정도  $\text{CaF}_2$  결정과 유사한 유형을 보여주고 있다.  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ 는  $\text{CaF}_2$ 의 이온전도도를 높이기 위하여  $\text{YF}_3$ 를 첨가한 것으로 공공의 수가 다음식에 의해 증가되었음을 알 수 있다.



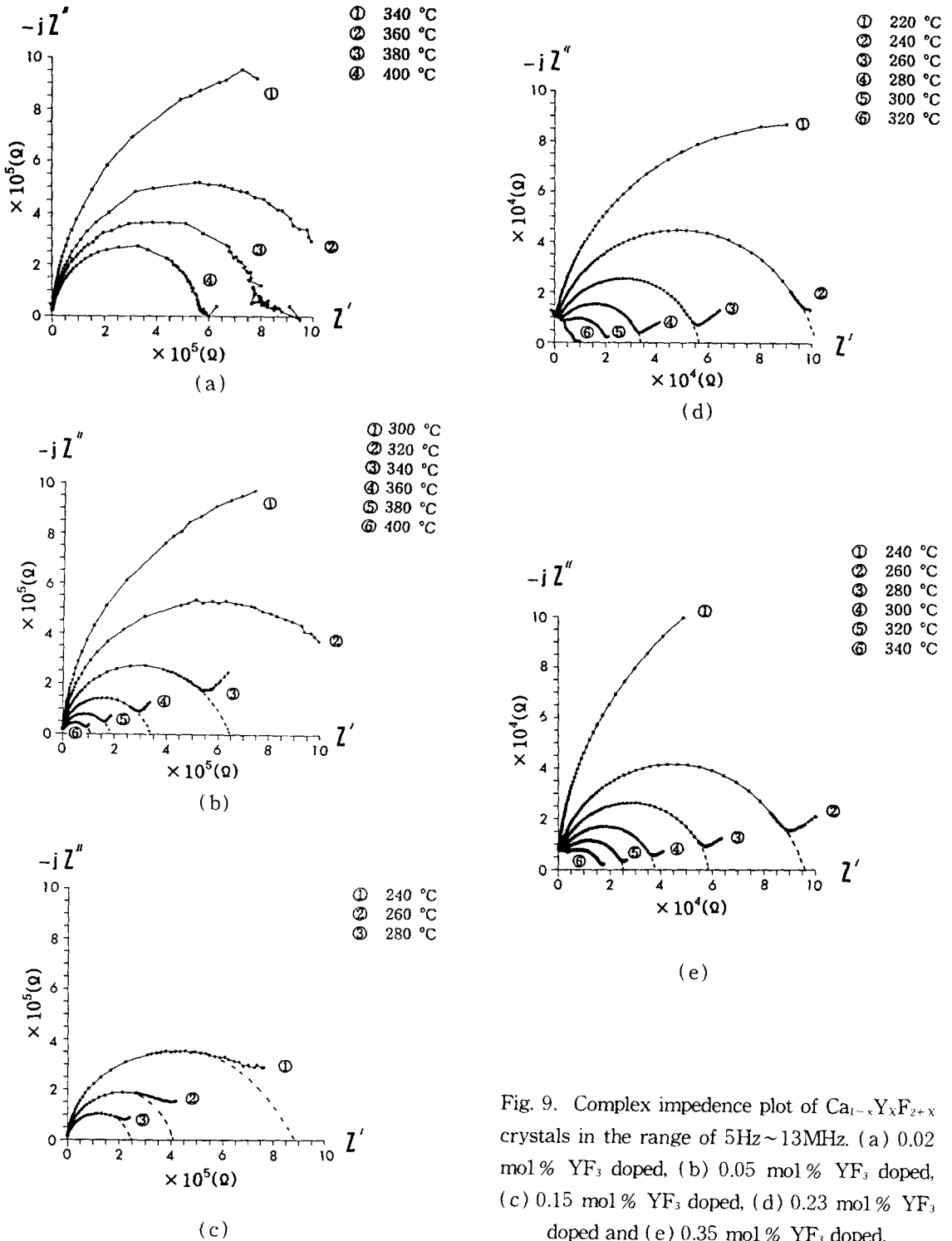


Fig. 9. Complex impedance plot of Ca<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> crystals in the range of 5Hz~13MHz. (a) 0.02 mol % YF<sub>3</sub> doped, (b) 0.05 mol % YF<sub>3</sub> doped, (c) 0.15 mol % YF<sub>3</sub> doped, (d) 0.23 mol % YF<sub>3</sub> doped and (e) 0.35 mol % YF<sub>3</sub> doped.

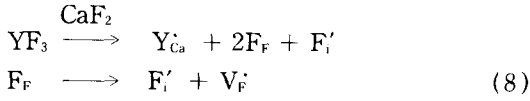


Fig. 10은 온도증가에 따른  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  결정의 이온전도도의 변화를 보여주고 있다. 온도가 증가함에 따라 각 시편의 이온전도도는 각각 직선적으로 증가하며, 이것은  $\text{CaF}_2$  결정의 경우와 같다.

각 조성에 대하여 온도에 따른 이온전도도의 변화는 각각 직선적으로 변하므로, 조성변화에 따른 이온전도도의 변화는 각 온도에 대해 같은 유형을 보인다. 따라서 Fig. 11에서는 340 °C를 기준으로 조성(x) 변화에 따른 이온전도도의 변화를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이  $\text{YF}_3$ 의 첨가량이 증가할수록 이온전도도는 증가하고 있으며,  $x=0.23$ 을 기준으로 더 이상  $\text{YF}_3$ 을 첨가하면 오히려 이온전도도는 감소한다. 이것은 조성(x)의 변화에 따라 (222)

cluster와 (342) cluster의 양이 변하기 때문이라고 생각된다. 따라서,  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  결정의 이온전도도는 다음의 2가지 영역으로 구분할 수 있다.

1)  $x < 0.23$  인 경우

이 영역에서는  $\text{YF}_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 Y원자에 의한 Ca 원자의 치환가능성이 커지게 되어, 식(8)에 의해 공공 및 침입형 자리의 수가 증가하게 되고, 따라서 이온전도도는 증가하게 된다.

또한,  $\text{YF}_3$ 의 첨가량이 증가할수록 clustering이 일어날 수 있으며, 이온전도의 장애요소인 cluster가 생성되더라도 이온전도도가 계속 증가하는 것으로 보아 (342) cluster가 지배적일 것이라 생각된다. 왜냐하면 (342) cluster는 이온전도를 증가시키는 이동 carrier인 자유공공을 가지고 있으므로 이온전도에 장애요소가 아니기 때문이다.

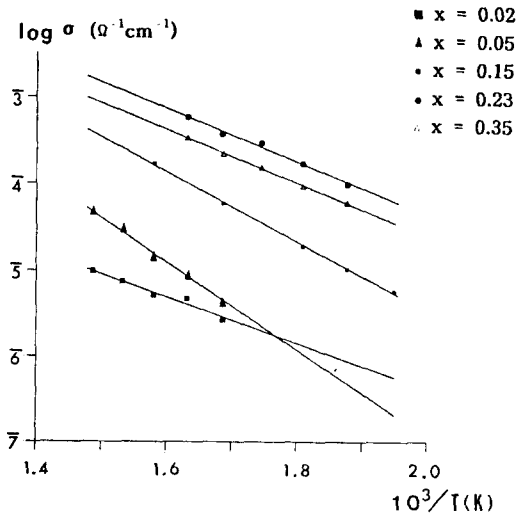


Fig. 10. Temperature dependence of the conductivity of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ .

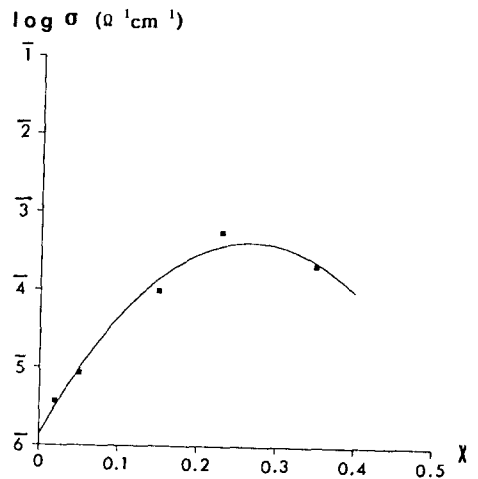


Fig. 11. Composition dependence of the conductivity of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  at 340 °C.

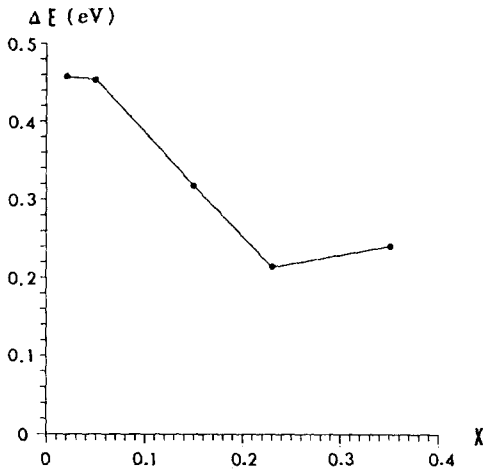


Fig. 12. Composition dependence of the activation energy of Ca<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub>.

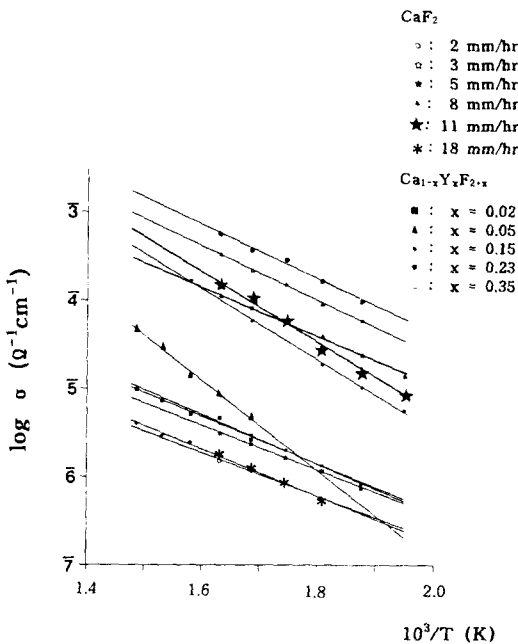


Fig. 13. Temperature dependence of the conductivity of CaF<sub>2</sub> and Ca<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> crystals.

따라서 이 영역에서는 YF<sub>3</sub> 첨가량에 따라 이온전도도는 급격히 증가한다.

2) 0.23 < x < 0.35 인 경우

이 영역에서는 YF<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 이온전도도가 감소하는 것으로 보아 cluster의 효과가 작용하리라 생각된다. 즉, YF<sub>3</sub>의 첨가량이 많아져 (342) cluster와 (222) cluster의 양도 많아지고 서로의 거리가 가까워져 두 cluster가 합체되기도 쉽다. 이렇게 두 cluster가 합체되어 multi-cluster를 형성하게 되면 자유공공이 cluster 내에 trap되어 전도도에 기여하지 못하게 되며[9,10], 따라서 cluster는 본질적으로 이온전도를 방해하는 요소이므로 이온전도도는 감소하게 된다.

식(5)에 의해 T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>에 대한 σ<sub>1</sub>, σ<sub>2</sub>를 구한 후 두 식을 나누어 상수 A를 소거시키면, ΔE/k는 온도에 대한 이온전도도의 변화를 나타내는 직선의 기울기가 된다. 즉, Fig. 10에 나타난 직선의 방정식을 컴퓨터로 구한 후 기울기로부터 ΔE를 구하였다. Fig. 12는 조성변화에 따른 활성화에너지의 변화를 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 x가 증가함에 따라 ΔE는 감소하며 x=0.23을 기준으로 ΔE는 증가하기 시작한다. 따라서, YF<sub>3</sub>를 0.23 mol% 첨가하였을 경우가 가장 낮은 활성화에너지를 가지게 됨을 알 수 있었다. Ca<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> 결정의 최대 ΔE는 x=0.02에서 0.457eV이며, 최소 ΔE는 x=0.23에서 0.214eV이었다.

Fig. 13은 CaF<sub>2</sub> 결정과 Ca<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> 결정의 온도변화에 따른 이온전도도의 변화를 종합해 놓았다.

순수 CaF<sub>2</sub> 결정보다 YF<sub>3</sub>를 첨가한 결정이 공공 및 이동 carrier(F<sup>-</sup> 이온)의 수가 증가되어 이온전도도가 2~3 order 정도 증가함을 알 수가 있었다.

5. 결 론

본 연구에 의한  $\text{CaF}_2$  결정과  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  결정의 임피던스 분석을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 결정성장속도가 증가함에 따라 공공 및 침입형 자리의 수의 증가로 이온전도도는 증가하게 된다. 그러나 결정성장 속도가 지나치게 커져 결정내에 계면이 존재하게 되면, 계면은 이온 이동의 커다란 장애물이므로 이온전도도는 감소한다. 따라서, 11mm/hr의 성장속도로 육성시킨 결정이 가장 높은 이온전도도를 나타내었다.

2)  $\text{YF}_3$ 의 첨가량이 커질수록  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ 의 이온전도도는 높아졌으며, 너무 과량을 첨가했을 때에는 오히려 이온전도도는 감소하였다. 따라서  $\text{YF}_3$ 를 0.23mol% 첨가했을 때가 가장 높은 이온전도도를 나타내었다.

3) 순수  $\text{CaF}_2$  결정보다  $\text{YF}_3$ 를 첨가한 결정이  $\text{YF}_3$ 로 인한 공공 및 이동 carrier의 증가로 순수  $\text{CaF}_2$  결정의 이온전도도에 비해 2~3 order 이상의 높은 이온전도도를 가졌다.

#### 참고문헌

- [ 1 ] C.R.A. Catlow, Superionic Solids and Electrolytes, Academic Press Inc. (1989) p. 339.
- [ 2 ] S. Geller, Solid Electrolytes in topics in Applied Physics 21, Springer-Verlag, (1977) p. 1.
- [ 3 ] 金炳熙, 理化學辭典, 教育書館 (1993) p. 1101.
- [ 4 ] Helen D. Megaw, Crystal Structures : A Working Approach, W.B. Saunders Company, (1973) p. 85.
- [ 5 ] C.R.A. Catlow, Superionic Solids and Electrolytes, Academic Press Inc. (1989) p. 342.
- [ 6 ] C.E. Derrington and M. O'keeffe, Solid State Commun. 15 (1974) 1175.
- [ 7 ] A.K. Cheetham, B.E.F. Fender, D. Steele, R.I. Taylor and B.T.M. Willis, Solid State Commun. (1971) 171.
- [ 8 ] J.M. Reau, J. Senegas and P. Hagenmuller, Solid State Ionics, Elsevier Science Pub. (1992) p. 349.
- [ 9 ] P. Hagenmuller and W.V. Gool, Solid Electrolytes, Academic Press (1978) p. 320.
- [ 10 ] C.R.A. Catlow, Superionic Solids and Electrolytes, Academic Press (1989) p. 347.
- [ 11 ] J. Short and R. Roy, J. Phys. Chem. 67 (1963) p. 1861.
- [ 12 ] D.P. Almond and A.R. West, Solid State Ionics 9&10 (1983) 277.