

Donor형 불순물로 치환시킨 BaTiO₃의 전기 전도도

이상범, 이현희
배재대학교 자연과학대학 화학과

Electrical Conductivity of Donor Doped BaTiO₃

Sang-Beom Lee and Hyun-Hee Lee
Department of Chemistry, Pai Chai University

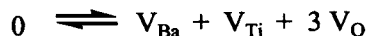
1~10⁻²⁰atm의 산소 압력과 700K 및 1200K의 등온상태에서 Donor를 첨가한 BaTiO₃의 전기전도도를 조사하여 결함의 형태를 조사하였다. Donor를 첨가한 BaTiO₃에서 Donor의 첨가량이 증가함에 따라 최소 전기전도도를 나타내는 극소점의 위치가 순수한 경우에 비하여 어느 정도 이동이 있었다. 이러한 극소점 위치의 이동으로 불순물의 상대적 함유량을 비교할 수 있었다. 매우 낮은 산소압력에서는 Dopant의 양에 무관하게 전도도 값이 일정하였으며 이러한 현상은 환원반응이 주된 원인임을 알았다.

The investigation of the electrical conductivities of donor doped BaTiO₃ at isothermal temperature 700K and 1200K as a function of the oxygen partial pressure between 1 and 10⁻²⁰atm yields evidence concerning the kind of defects. The position of the minimum conductivity is moved in some orders of magnitude with increasing of donor contents when comparing that of the pure BaTiO₃. The conductivity for all the samples with various concentration of donor blends into a same value and the conduction properties become independent of donor contents at very lower oxygen partial pressure. This indicates that the reduction reaction has become the major source of defects.

1. 서 론

Glower와 Heckman¹⁾은 BaTiO₃의 전기전도 현상을 조사한 결과 373K 부근에서는 이온성 전도가 우세하며 773K 부근에서는 전자성 전도가 지배적이라고 보고하였으며, 환원성 분위기에서 제조한 BaTiO₃는 n형 전도체이고 산화성 분위기에서 제조한 BaTiO₃는 p형 전도체가 된다고 하였으며 Eorr와 Smyth²⁾는 낮은 산소압력에서 n형 전도 현상이 나타난다고 하였다. 이러한 전도현상은 결정에 존재하는 산소의 결함과 밀접한 관계가 있다는 것을 시사해 주고 있다. 따라서, 환원성 분위기에서 BaTiO₃를 처리해 주거나 본래의 격자점에 들어있는 금속원자보다 높은 원자가를 가지고 있는 다른 금속원자로 치환 시켜주어 양질의 n형 전도체를 만들 수 있다. BaTiO₃의 결함에 있어서 가능한 결함을 예상한다면, n형 전도를 유발하는 결함으로 1차 및 2차 이온화 산소공석(V_{O}^{\bullet} 및 $V_{O}^{\bullet\bullet}$)을 들 수 있다. Curie point이상의 온도에서 n형 전도를 나타내는 원인은 비화학량론적 산소공석 때문이라는 견해는 일반적으로 거의 일치하고 있으나 풍부한 자료에도 불구하고 불순물의 역할과 이온결합의 이온화 정도 및 하전상태의 역할에 대해서는 아직도 일치하고 있지 못한 실정이다³⁻⁸⁾. 한편, Donor형 불순물의 중심은 정상적인 격자이온에 비하여 유효 양전하를 가지므로 Donor불순물이 있으면 전기적 중성을 유지하기 위한 하전 보상방법으로 전도하는 전자를 생성하여 전도성 전자의 농도가 Donor불순물의 농도와 동일하게 하는 전자보상 방법과 과잉의 전자를 금속공석에 의해 보상되는 공석보상 방법이 있다. 일반적으로 전자보상을 하면 전도물질이 되며 공석보상을 하면 전열물질이 된다. 이러한 하전 보상 과정을 확인하기 위해서도 Donor불순물을 첨가한 BaTiO₃에 대하여 산소 부분압력과 평형상태에 있는 전기전도를 조사하여 결함의 형태를 확인할 필요가 있다.

BaTiO₃에 존재할 수 있는 가능한 결함구조를 고려해 볼 때 금속 양이온과 산소 이온들의 틸새형 결함구조는 기하학적으로 기대하기 어렵기 때문에 Schottky형 결함구조만 가정하여 결함 생성반응을 Krger와 Vink방법⁹⁾으로 나타내면



Schottky형 생성반응에 대한 질량 작용식은 다음과 같다.

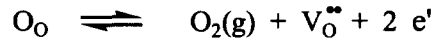
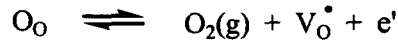
$$K_1 = [V_{Ba}][V_{Ti}][V_{O}]^3 \quad (1)$$

화학적 결함의 생성은 격자 내부로 산소가 들어가거나 혹은 격자로부터 산소가 이탈하여 생긴다. 낮은 산소압력의 조건에서는 산소이탈에 의한 환원반응이 일어나므로



$$K_2 = [V_o](P_{O_2})^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

만일 중성 산소공석(V_o)의 이온화 과정이 수반되는 환원반응이 일어난다면,

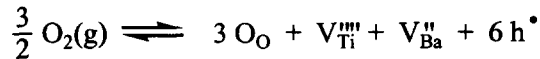


따라서, 결합의 생성이 산소이탈에 의한 환원반응의 결과라고 생각하면 BaTiO₃가 전기적 중성을 유지하려면 다음과 같이 산소공석의 가능한 모든 형태를 포함하여야 한다.

$$[e'] = n = [V_o^\bullet] + 2[V_o^{\bullet\bullet}] \quad (3)$$

n형 전도에서는 하전 운반체가 전도성 전자이므로 전기전도도는 $\sigma = e\mu_n n$ 이 된다. 만일, 전자의 이동도가 온도에 민감하지 않다고 한다면 전기전도도의 압력의존성은 전도성 전자가 나타내는 산소압력의 의존성으로 나타낼 수 있게 된다.

한편, 높은 산소압력의 조건에서는 산소의 부가에 의한 산화반응이 일어난다.



지금까지는 4차 이온화 티타늄공석($V_{Ti}^{\bullet\bullet\bullet}$)의 높은 유효전하 때문에 결정내의 화학결합을 방해하므로 결합의 형태에서 제외시켜 왔으나 BaTiO₃에 존재할 수 있는 가능한 모든 결합의 에너지를 이론적으로 계산하였던 Lewis와 Catlow의 연구¹⁰⁾에 따르면 $V_{Ti}^{\bullet\bullet\bullet}$ 의 결합도 가능한 결합으로 생각된다. 따라서 높은 산소압력의 영역에서 전기적 중성 조건은 다음과 같이 근사적으로 나타낼 수 있다.

$$2[V_{Ba}^{\bullet\bullet}] + 4[V_{Ti}^{\bullet\bullet\bullet}] = [h^\bullet] = p \quad (4)$$

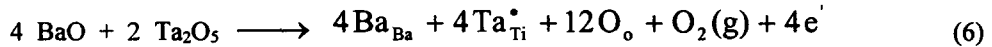
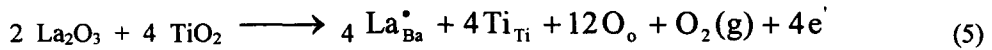
본 연구에서는 이러한 불순물의 역할과 이온결합의 이온화 정도 그리고 하전 보상 방법을 자세히 규명해야 할 필요성이 요구되어 인위적으로 Donor형 불순물로 La³⁺와 Ta³⁺ 이온을 BaTiO₃에 치환 시켜 결합형태를 조사하고 이전에 제안하였던 우연한 Acceptor불순물¹¹⁾의 역할을 규명하고자 하였다.

Perovskite구조인 BaTiO₃의 금속격자점에 치환해 들어가는 Donor불순물의 산화물은

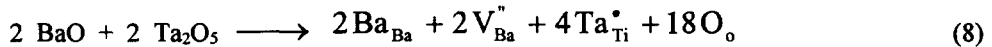
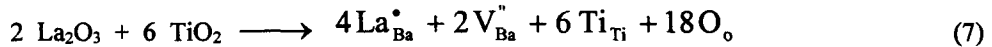
금속 원자당 산소의 양을 비교하여 볼 때 치환 당하는 정상적인 금속원자의 산화물보다 더 많은 산소원자를 가지고 있다. 즉, La_2O_3 대 BaO 나 혹은 Ta_2O_5 대 TiO_2 에서 금속 원자당 산소의 양을 비교하면 치환해 들어가는 La_2O_3 와 Ta_2O_5 의 산소량이 더 많다. 따라서, Donor불순물이 결합화학에 끼치는 영향은 이러한 잉여분의 산소 운명에 의존할 것으로 생각된다.

Donor형 불순물의 산화물을 첨가하여 치환시키고자 할 때 BaTiO_3 에는 12배위인 Ba 자리(A자리)와 6배위인 Ti자리(B자리)의 양이온 격자점이 있으므로 A/B의 비율에 따라 다음과 같은 선택적인 치환이 일어날 것이다.

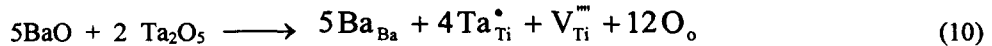
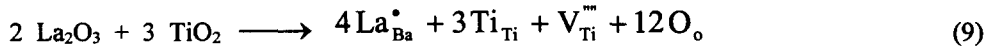
a) $A/B = 1$ 인 경우



b) $A/B < 1$ 인 경우



c) $A/B > 1$ 인 경우



여기서, Donor형 불순물의 산화물을 첨가할 때 치환에 의해 생성될 결합의 형태에서 틸새형의 결합형태는 BaTiO_3 의 구조상 높은 충전밀도 때문에 불합리하여 틸새형 결합의 모형은 제외하였다.

소량의 Donor형 불순물로 A자리나 B자리에 치환시킨 BaTiO_3 는 A/B의 비율과 산소 압력 분위기에 따라 전도성의 성질이 달라지는데 만일 $A/B \neq 1$ 이라면 Donor불순물은 금속공석에 의해 보상을 받게 되어 절연체가 되어야 한다. Chan과 Smyth¹²⁾는 Donor불순물의 양을 다량으로 취하여 $A/B < 1$ 이 되도록 한 BaTiO_3 는 식(7)과 식(8)에 부합되는 절연체가 되었음을 보고하였다. 본 연구에서는 $A/B = 1$ 이 되도록 시료를 제조하였으므로 Donor불순물의 산화물에 들어있는 과외의 산소가 이탈해 가며 하전 보상을 해

줄 수 있는 전자를 남겨놓아 식(5)과 식(6)의 메커니즘으로 전자보상을 받게 되어 반도체의 특성을 지니게 된다. Donor불순물로 치환시킨 BaTiO₃에 존재할 수 있는 결합의 형태를 정확히 파악한다는 것은 매우 어려운 일이지만 가능한 결합의 형태를 가정하여 실험적 사실을 설명하려는 시도는 유용한 일이라고 생각된다.

이전의 연구에서 논의하였던 순수한 BaTiO₃시료의 결합화학은 우연한 Acceptor불순물에 의해 조절되고 있음을 알게 되었다. Donor불순물을 첨가하게 될 때 우선적으로 생각할 수 있는 효과는 필연적으로 존재하는 우연한 Acceptor불순물이 감소하게 하여 산소공석의 양을 감소하게 하므로 전기 전도도의 극소점이 보다 높은 산소압력의 영역으로 이동하게 한다. 이러한 현상을 알아보기 위하여 본 연구에서는 Donor불순물로 La³⁺ 이온과 Ta⁵⁺ 이온을 선정하여 각각 독립적으로 치환시킨 BaTiO₃의 전기전도도를 조사하였다.

2. 실험

A) Donor doped BaTiO₃의 제조

Perovskite구조인 BaTiO₃의 Ba자리나 혹은 Ti의 자리에 치환시킬 수 있는 금속이온으로 질산염이나 염화물을 선정한 몰비로 섞어 제조하였다. Ba의 자리에 치환시킨 시료는 BaCO₃(Aldrich제품, GR급) : TiO₂(Aldrich제품, GR급) : La(NO₃)₃(Aldrich제품, GR급) = (1x) mol : 1 mol : x mol의 몰비로 혼합하였으며, Ti의 자리에 치환시킨 시료는 BaCO₃ 1 mol, TiO₂ (1x)mol, Ta(NO₃)₅(Aldrich제품, GR급); x mol의 몰비로 섞은 후 Mixed oxides process¹³⁾에 따라, 시료의 Dopant농도를 0.01, 0.03, 0.05 및 0.1 mol%의 4가지 조성이 되도록 준비하였다. 출발물질의 비중 차이에 따른 불균일성을 고려하여 알코올을 증발시킨 후 재분배하여 균일하게 혼합하였다. 이 혼합물을 공기 중에서 1300K의 온도로 8시간 동안 가열한 후 냉각하여 200Mesh로 분쇄, 전기전도도를 측정하기 위하여 Press를 이용하여 800Kg/cm²의 압력으로 13×13×2mm의 Disk의 형태로 가압 성형화 하였다.

균일한 미세구조의 성장과 밀집성이 좋아지도록 Disk형으로 성형화한 측정용 시료를 1500K에서 약 4시간 동안 공기 중에서 Sintering하여 사용하였다. Sintering한 시료의 일부는 약간의 반점이 나타났으나 이 시료를 분쇄, Gay-Lussac Pycnometer와 다음식을 이용하여 시료의 밀도를 구하였다.

$$d = \frac{C - A}{(B - A) - (D - C)} \times d_w'$$

A : 빈 Pycnometer 무게

B : 물을 채운 Pycnometer 무게

C : 시료를 채운 Pycnometer 무게

D : 시료와 물을 채운 Pycnometer 무게

d_w' : t oC에서 물의 밀도

이 결과를 Table 1에 수록하였다. 이 자료에 의하면 Sintering과정에서 균일한 미세구조와 밀집성이 좋아졌음을 보여주고 있다.

Table 1. Electrical and properties as a function of acceptor doped in BaTiO₃.

Introduced Elements				Properties of Specimen		
Elem.	Val.	Radi.	Mol%	Color	Density	Conductivity(°C)
La	+3	116pm	0.01	Light Blue	6.04 g/cm ³	3.25×10 ⁻⁴ S/m
			0.03	"	6.03 g/cm ³	6.21×10 ⁻⁴ S/m
			0.05	"	6.01 g/cm ³	7.96×10 ⁻³ S/m
			0.10	"	5.95 g/cm ³	3.27×10 ⁻³ S/m
Ta	+5	68pm	0.01	Light Blue	6.05 g/cm ³	3.81×10 ⁻³ S/m
			0.03	"	6.04 g/cm ³	4.49×10 ⁻³ S/m
			0.05	"	6.03 g/cm ³	5.73×10 ⁻⁴ S/m
			0.10	"	6.00 g/cm ³	8.12×10 ⁻³ S/m

B) 전기전도도

시료의 저항 측정은 자체 제작한 Bridge회로를 이용한 Two-prob method를 이용하였으며 저항 측정시 시료의 표면을 통한 전류의 흐름을 방지하기 위해 Cell의 전극 단면적 보다 시료의 단면적을 크게 하였다. 또한 시료내부에서 일어날 수 있는 Joule heating을 피하기 위해 20mV의 전압을 걸어 주었다. 시료의 저항은 일정한 전압을 걸어 주어 시료에 흐르는 전류를 온도와 산소 부분압력의 함수로 측정하였다. 10⁻⁵atm이하의 환원성 분위기는 CO/CO₂의 비율을 적당한 비율로 혼합하여 조절하였다. 산소 부분압력을 변화시킨 후 열역학적 평형상태에서 700K 및 1200K의 일정한 온도로 등온과정의 전류를 측정하였다.

C) X-Ray 회절분석

Sintering한 최종 생성물의 X-Ray 회절분석은 Rigaku Denki사의 X-Ray분석기를 사용하였으며 X-Ray 관원은 Ni-filter의 Cu-K α 선을 사용하였다. 제조한 시료의 XRD의 자료는 Table 2와 같다.

Table 2. X-Ray diffraction pattern of donor doped BaTiO₃.

BaTiO ₃		La doped BaTiO ₃		Ta doped BaTiO ₃	
d (Å)	I'	d (Å)	I'	d (Å)	I'
		4.2704	w		
4.0042	m	4.0042	m	4.0042	m
				3.7078	vw
3.4103	vw	3.4662	vw		
3.1428	w	3.1426	w		
2.8312	vs	2.8312	vs	2.8312	vs
2.6154	w	2.6518	vw	2.6518	vw
2.3094	m	2.3094	m	2.3094	s
2.1862	w	2.1809	vw	2.1462	vw
2.0331	w	2.0623	w	2.0060	w
1.9976	m	1.9976	m	1.9978	m
		1.8519			
1.7874	w	1.7874	w	1.7874	w
1.6313	s	1.6313	s	1.6313	s

* vs = very strong, s = strong, m = medium,
w = weak, vw = very weak

D) 방출분광 분석

제조한 시료중에 들어있는 미지의 불순물을 조사하기 위하여 방출분광 분석을 하였다. 200Mesh로 분쇄한 분말시료를 약 0.5g 취하여 황산과 (NH₄)₂SO₄용액을 각각 25mL 씩 가한 후 용해할 때까지 가열한다. 냉각시킨 후에 증류수로 묽혀 Labtest제 ICP방출분광기를 이용 분석하여 Table 3에 수록했다. 불순물의 양을 산화물로 환산하여 볼 때 필연적인 불순물의 함유량은 0.002%가 된다.

Table 3. Impurity analysis of BaTiO₃ prepared from mixed oxide process by ICP emission spectroscopy.

Elements	Impurities (%)	Impurities as Oxide (%)
Iron (Fe)	0.0012	0.0020
Tin (Sn)	0.0003	0.0005
Silicone (Si)	0.0090	0.0150
Antimony (Sb)	0.0003	0.0003
Alumium (Al)	0.0007	0.0010
Calcium (Ca)	0.0001	0.0002
Copper (Cu)	0.0002	0.0005
Magnesium (Mg)	0.0001	0.0001
Potassium (K)	0.0004	0.0005

3. 결과 및 고찰

Dopant로 선정된 La³⁺ 이온과 Ta⁵⁺ 이온을 각각 4가지 조성으로 치환시킨 시료의 전기전도도 값을 산소의 압력과 온도의 함수로 조사하여 1200K의 온도에서 Fig. 1과 Fig. 2에 Donor불순물의 치환량에 따라 도시하였다.

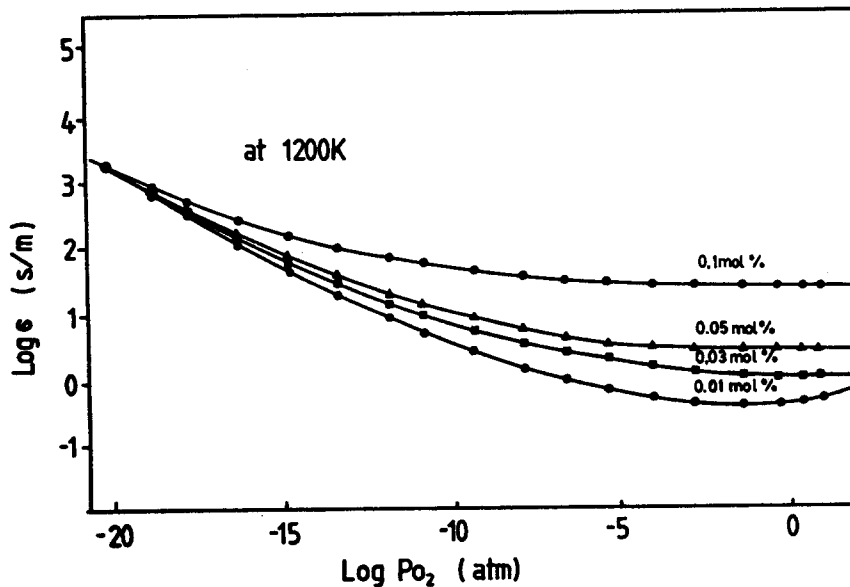


Fig. 1. Electrical conductivity of Ladoped BaTiO₃ with various concentration.

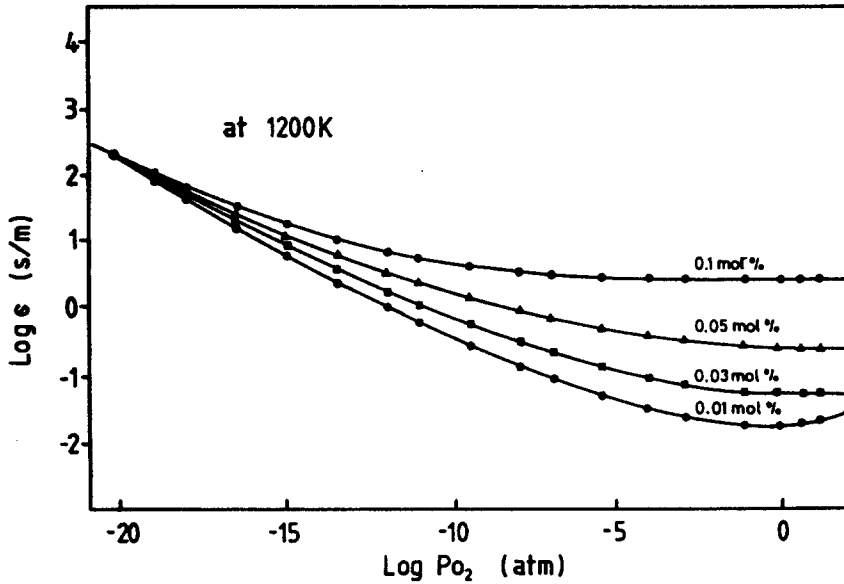


Fig. 2. Electrical conductivity of Tadoped BaTiO₃ with various concentration.

Fig. 1과 Fig. 2에 의하면, Donor불순물의 첨가량이 적을 경우에는 전기전도도의 산소압력 의존성이 $m = 4$ 에 접근하고 매우 낮은 압력의 영역에서는 $m = 6$ 에 접근한다. 이전의 연구에 따르면, n형 전도현상이 나타나는 극소점 이하의 낮은 산소압력에서 높은 온도의 경우 환원반응에 따른 진성 무질서가 우세하며 낮은 온도의 경우 우연한 Acceptor불순물에 의한 외인성 무질서가 우세하게 된다. Fig. 1과 Fig. 2에 나타난 전기전도도의 압력 의존성은 첨가한 Donor불순물이 필연적으로 존재하는 우연한 Acceptor불순물의 일부분을 보상하고 있음을 시사해 준다. 한편 낮은 산소압력의 영역에서는 환원반응에 의한 2차 이온화 산소공석($V_{O}^{\bullet\bullet}$)이 우세함을 시사하고 있다. 인위적으로 Acceptor불순물을 첨가하는 경우 Acceptor불순물의 양이 증가할수록 극소점의 위치가 낮은 산소압력의 영역으로 이동하는 현상을 볼 수 있는데 Donor불순물을 첨가하면 필연적으로 존재하는 우연한 Acceptor불순물을 보상하게 되므로 Donor불순물을 첨가한 BaTiO₃의 극소점은 첨가량에 따라 높은 산소의 영역으로 이동하게 될 것이다. 만일, 첨가한 Donor불순물이 미지의 우연한 Acceptor불순물을 정확하게 보상하면 전자와 구멍의 농도가 동일하게 되어 진성 이온화과정으로 전도현상이 나타나 전기전도도는 산소압력에 무관하게 된다. 따라서 극소점이 나타나지 않을 것으로 예상되는데 실험결과에 따르면, 첨가한 Donor불순물의 농도가 증가할수록 산소의 압력에 무관하게

되는 범위가 낮은 산소압력의 영역으로 확산되고 있으며 압력에 무관한 전기전도도의 값은 증가한다. 이러한 현상은 첨가한 Donor불순물이 우연한 Acceptor불순물을 정확히 보상해 주는 농도 이상으로 존재하여 식(5)과 식(6)에 의해 생성되는 전도성 전자의 농도가 증가 때문으로 생각된다.

이전의 연구에서 Dopant를 첨가하지 않은 BaTiO₃에 있어서 극소점 이하의 산소 결핍영역에서는 산소공석(V_{O}^{**})이 지배적인 역할을 하며 극소점 이상의 산소 과잉영역에서는 높은 온도의 경우 바륨공석(V_{Ba}^{\bullet})과 티타늄공석(V_{Ti}^{***})이 중요한 역할을 하며 낮은 온도의 경우 산소공석(V_{O}^{**})이 중요한 역할을 한다고 제안하였다. 따라서, Donor불순물을 첨가한 BaTiO₃에 있어서 결합반응에 의해 나타나는 전기적 중성조건은 다음과 같이 일반화할 수 있다.

$$n + [A'] + 2[V_{Ba}^{\bullet}] + 4[V_{Ti}^{***}] = p + 2[V_{O}^{**}] + [N_M^{\bullet}] \quad (11)$$

여기서 N_M^{\bullet} 은 첨가시킨 Donor불순물로 La_{Ba}^{\bullet} 나 Ta_{Ti}^{\bullet} 의 화학종을 나타낸 것이다.

전기전도도의 압력의존성이 $m = 6$ 인 매우 낮은 산소압력의 영역에서는 2차 이온화 산소공석(V_{O}^{**})이 지배적인 결합으로 환원반응에 의해 생성된 전도성 전자가 Donor불순물에 의해 생성된 전도성 전자를 능가하여 진성영역의 성질을 나타내고 있다. 따라서 매우 낮은 산소 압력의 영역에서 전기중성조건은 다음과 같다.

$$n = 2[V_{O}^{**}] \quad (12)$$

한편 중간정도의 낮은 산소압력의 영역에서는 첨가한 Donor불순물의 양이 적을 때 전기 전도도의 압력의존성이 $m = 4$ 이다. 이러한 사실은 이전에 논의한 바와 같이 필연적으로 존재하는 우연한 Acceptor불순물에 의해 영향을 받고 있음을 시사하고 있다. 따라서 이 영역에서의 전기 중성조건은 다음과 같아야 한다.

$$[A'] = 2[V_{O}^{**}] \quad (13)$$

산소 과잉영역에서는 Donor불순물을 첨가하게 되면 낮은 온도의 경우 우연한 Acceptor불순물을 보상하게 되며 높은 온도에서는 양이온 공석을 보상하게 될 것이다. Donor불순물의 양을 증가하면 전도성 전자의 농도를 증가시키는 것과 동일하므로 n형 전도가 우세하게 나타날 것이다. 만일 Donor불순물이 우연한 Acceptor불순물과 양이온 공석을 정확히 보상하여 전도성 전자의 농도가 첨가한 Donor불순물에 의해 조절된다면

전기 전도현상은 온도에 무관할 뿐만 아니라 압력에도 무관하여야 한다. 이러한 현상을 조사하기 위하여 여러 온도조건에서 0.03 mol%의 Donor불순물을 첨가한 BaTiO₃의 전기 전도도를 산소 부분압력의 함수로 측정하여 Fig. 3과 Fig. 4에 나타냈다.

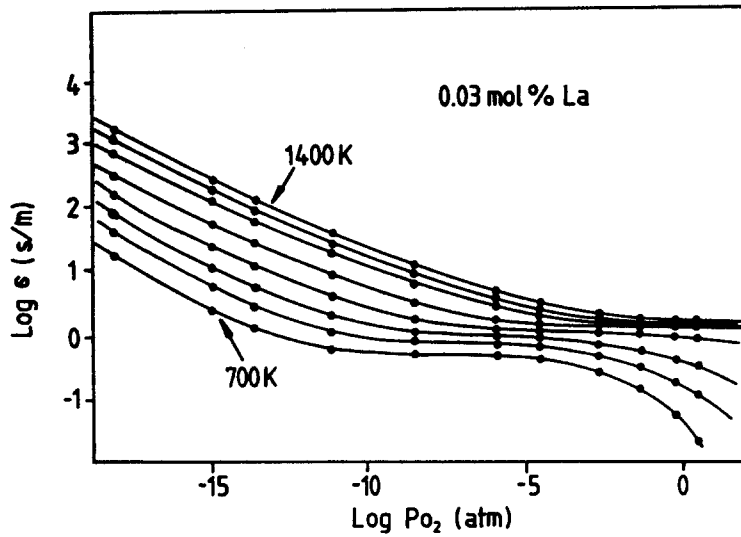


Fig. 3. Electrical conductivity of Ladoped BaTiO₃ with 0.03mol% at various temperatures.

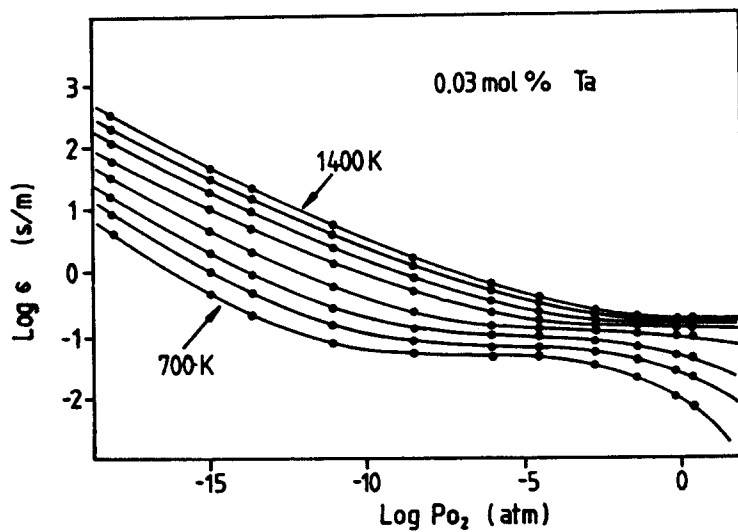


Fig. 4. Electrical conductivity of Tadoped BaTiO₃ with 0.03mol% at various temperatures.

이 그림을 살펴보면 전도성 전자의 농도가 Donor불순물에 의해 조절되는 산소 과잉의 영역에서는 전기 전도도가 온도에 무관하다. 따라서, 이 영역에서의 전기 중성조건은 식(11)으로부터 다음과 같다.

$$n + [A'] + 2[V_{Ba}^{\bullet}] + 4[V_{Ti}^{\bullet\bullet}] = p + [N_M^{\bullet}] \quad (14)$$

그러나, 이 영역에서 온도의존성이 모두 일치하는 것은 아니다. 아마도 이러한 현상은 Donor불순물의 에너지 준위에도 영향을 받겠지만 전자성 운반체와 이온 운반체의 이동도가 온도에 의존하기 때문이라고 생각된다. 한편, 전도성 전자의 농도가 산소의 부분압력에 무관하게 된다면 식(11)의 전기 중성조건은 다음과 같이 단순화 할 수 있다.

$$n = [N_M^{\bullet}] \quad (15)$$

따라서, 1000K 이상의 높은 온도에서는 이온화 된 Donor불순물이 지배적인 결합이 된다.

900K 이하의 낮은 온도의 경우, 전기 전도도의 압력의존성이 $m = 4$ 의 값을 가지며 n형 전도의 특성을 보이고 있다. Donor불순물에 의해 조절되는 영역에서는 우연한 Acceptor불순물과 양이온 공석들이 보상되므로 식(1), 식(2), 식(11) 및 질량작용 관계로부터 전도성 전자의 압력 의존성은 근사적으로 Acceptor불순물에 의한 기여도를 무시하면, 다음과 같다.

$$n = K_i \left(\frac{K_2}{K_1 \cdot K_{Ba} \cdot K_{Ti}} \right)^{\frac{1}{6}} (P_{O_2})^{\frac{1}{4}} \quad (16)$$

여기서, K_{Ba} 와 K_{Ti} 는 Schottky형 무질서에 의해 생성된 바륨공석(V_{Ba})과 티타늄공석(V_{Ti})이 완전히 이온화 할 때 이온화과정에 대한 질량작용식이다. 이 결과는 실험 결과와 잘 일치하고 있다. 따라서 낮은 온도의 경우 Donor doped BaTiO₃의 지배적인 결합형태는 우연한 Acceptor불순물과 완전히 이온화 된 A자리와 B자리의 양이온 공석이라고 판단된다.

이상의 결과를 종합하면 높은 온도와 낮은 산소압력의 조건에서는 2차 이온화 산소공석($V_O^{\bullet\bullet}$)이 지배적인 결합의 형태가 되며 이 영역은 첨가한 Donor불순물의 양에 무관하므로 진성영역에 해당한다. 한편, 산소과잉의 높은 산소압력의 영역은 Donor불순

물에 의해 조절되는 영역으로 높은 온도에서는 산소의 압력에 무관한 전도현상이 나타나며 지배적인 결함형태는 이온화 된 Donor불순물(N_M^\bullet)이다. 낮은 온도에서는 전도 현상이 n형으로 나타나며 이온화 된 우연한 Acceptor형 불순물(A')과 완전히 이온화 한 양이온 공석(V_{Ba}^\bullet 와 $V_{Ti}^{\bullet\bullet}$)이 지배적인 결함의 형태이다.

감사의 글

본 논문은 2002년도 배재대학교 교내 학술 연구비의 지원으로 수행된 연구입니다.

참고문헌

1. D.D. Glower and R.C. Heckman, J. Chem. Phys., 41, 877 (1964)
2. N.G. Eor and D.M. Smyth, Am. Ceram. Soc. Bull., 47, 354 (1964)
3. S. Fujitsu and T. Hamada, J. Am. Ceram. Soc., 77, 3281 (1994)
4. B.K. Flandermeyer, M.M. Nasrallah and etc., J. Am. Ceram. Soc., 67, 195 (1984)
5. O. Saburi, J. Phys. Soc. Jap., 14, 1159 (1959)
6. S.A. Long and R. N. Blumenthal, J. Am. Ceram. Soc., 54, 515 (1971)
7. J.A. Kilner, R.A. De Souza and I.C. Fullarton, Solid State Ionics, 86, 703 (1996)
8. H.U. Anderson, M.M. Nasrallah, and etc., J. Solid State Chem., 56, 325 (1985)
9. F.A. Krger and H.J. Vink, Solid State Phys., 3, 307 (1956)
10. G.V. Lewis and C.R.A. Catlow, Rad. Eff., 73, 307 (1983)
11. S.B. Lee, Paichai Graduate J. 3, 49(1998)
12. N.H. Chan and D.M. Smyth, J. Am. Ceram. Soc., 67, 285 (1984)
13. E.K. Weise and I.A. Lesk, J. Am. Phys., 21, 801 (1953)