

CeO₂-ZnO계의 결합구조 및 전기전도성

이성욱^{1*} · 김도진² · 원희준³ · 정원양⁴

¹충남대학교 신소재연구소, ²충남대학교 재료공학과
³한국원자력연구원 제염복구연구실, ⁴강원대학교 화학과

Electrical Conductivity and Defect Structure of CeO₂-ZnO System

Sung Wook Lee^{1*}, Dojin Kim², Hui Jun Won³, and Won Yang Chung⁴

¹Research Institute of Advanced Materials, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

²Department of Materials Sciences & Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

³Korea Atomic Energy Research Institute, P. O. Box 105, Daejeon 305-600, Korea

⁴Department of Chemistry, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea

ZnO-doped CeO₂, containing ZnO of 1, 5 and 10 mol%, respectively, has been prepared with purity CeO₂ and ZnO powder. All the specimens have been sintered at 1200 for 24 hours and then annealed at 1000 °C for 12 hours. All specimens were identified as fluorite structure by the Rietveld analysis. It is also predicted that the main defect should be oxygen vacancy. Electrical conductivities of all specimens were measured as a function of temperature from 600 °C to 1100 °C and of oxygen partial pressure from 2×10^{-1} to 1×10^{-5} atm, respectively. The activation energies are 2.0~2.2 eV in high temperature region. In the all region, the oxygen partial pressure dependences of electrical conductivity show that the value of $1/n$ is $-1/4$. From the results, the predominant defect of intrinsic and extrinsic regions can be concludes as a singly and doubly ionized oxygen vacancy model, respectively.

Keywords: cerium dioxide, defect, electrical conductivity, rietveld

1. 서 론

세리아(CeO₂)는 온도를 올리거나 산소압력을 감소시키면 화학양론적 조성에서 크게 벗어나 전자성전도를 하는 *n*-형 반도체성을 갖는다고 알려져 있다. 세리아는 비화학양론적으로 볼 때 산소부족산화물로서 형석형(CaF₂)구조를 가지고 있다. 순수한 물질의 전기전도성은 함유하고 있는 결함의 양과 종류에 밀접한 관계가 있으며, 세리아에 대한 연구는 많은 연구자들이 발표하였다. Kevane^[1]은 777에서 산소분압의존성이 $-1/4 \sim -1/2$ 로 전이가 발생하며, 산소빈자리모델이라고 결론지었다. Blumental^[2]은 결합모델이 +3, +4개로 이온화된 세륨튴새모델이라고 보고하였으며, Baker^[3]은 고압에서는 *n*-형, 저압에서는 *p*-형이며, 활성화 에너지가 1.55 eV이고, 불순물이 첨가된 세리아일 경우 0.85 eV로써 이 같은 차이는 순수한 세리아가

전자성전도(electronic conductivity)에 기여도가 큼을 암시한다고 보고하였다. Daxicke^[4]은 여러 논문에서 주 결함이 산소빈자리임이 일치하고 있으나 문제는 n (oxygen partial pressure parameter)값의 차이로 인하여, 이러한 이온화 상태의 불일치는 세리아 내에 있는 양이온불순물의 효과를 무시한 결과이며, 불순물로서 CaO를 사용했을 때 $-1/5$ 를 나타냈으며, 순수한 세리아는 $-1/6$ 이라고 보고하였다. Chang^[5]도 순수한 세리아는 $n = -1/6$ 값으로 이차 이온화된 산소빈자리가 주 결함이라고 보고하였다. 그러나 Yo^[6]에 의하면 $-1/4$ 값을 가지며, 일차 이온화된 산소빈자리임을 보고하였다. 또한 Chiang^[7]은 cerium acetate를 사용하여 약 10 nm의 직경을 갖는 나노결정을 제조하여 전기전도성을 측정된 결과 벌크시료보다 많이 향상되었으며, 주 결함이 이차 이온화된 산소빈자리에 의한 전기전도성을 나타낸다고 보고하였다. 이와 같이 순수한 세리아에 대한 전기전도성 연구는 여러 연구자에 의해 수행되어 왔고, *n*-형 반도체성을 가지며, 주 운반체에 대해서는 논란의 여지가 다소 있으나 대

*Corresponding author: swleex@cnu.ac.kr

체적으로 산소빈자리가 형성됨으로 그 결론이 모아지고 있다.

형석형 구조를 갖는 MO₂형태의 금속산화물의 전기전도성에 관한 연구가 많은 흥미의 대상이 된 이유는 구조적으로 열린 팔면체 홀(open octahedral hole)을 포함하는 구조를 갖고 있어 이온들의 이동이 수월하기 때문이다. 또한 이온 전도성을 가질 경우에 전기화학적 많은 응용성이 있어, 이러한 금속산화물에 인위적으로 불순물을 첨가해서 결합생성을 크게 한 물질의 전기전도성에 대한 연구가 많은 연구자들에 의해 수행되어 왔다. 40여 년 전부터 연구가 되어 왔던 세리아인 경우, 이온 또는 혼합전도성을 가지며 비화학양론적인 산소부족화합물이며, 고체산화물연료전지(SOFC), 산소센서, 특히 저온 고체 전해질로서 1990년대 들어 많은 흥미의 대상이 되었다. 그러나 1000°C 이상에서의 환원분위기에서 CeO_{1.5}로 비가역적인 전이가 되기 때문에 고온 전해질로서 응용이 제한된다는 단점을 가지고 있다. 세리아계의 일반적인 특징은 *n*-형 반도체성을 가지며, 도핑 산화물의 적절한 선택으로 전자성 전도를 줄일 수 있다는 것이다. Blumental등^[8]은 CaO를 16 mol%까지 첨가시켜 700~1500°C, 1~10⁻²² atm까지의 산소분압에서 측정된 결과 전자성과 이온성이 함께 나타나는 혼합전도성을 주장하였으며, 특히 낮은 온도와 높은 산소분압일 때 이온성이 주로 나타난다고 보고하였다. Menon등^[9]은 Ta₂O₅를 첨가했을 때 *n*-형의 전도성을 갖고, 4 mol%의 고용체형성범위와 그 이상일 때는 CeTaO₄의 이차상이 생성되어 오히려 전기전도성을 감소시킨다고 보고하였다. Kudo등^[10]에 의하면 CeO₂-Gd₂O₃ 고용체에서 700~800°C 부근에서 이온성 전도가 나타남을 보고했는데, 높은 산소분압일 경우 이온운반율(*t_i*)이 1이며, 산소분압을 조절하면 고용체의 환원 정도에 따라서 전자성 전도가 나타났으며, 전체적으로 혼합성 전도를 가짐을 보고하였다. 또한 Yahiro등^[11]은 다양한 알카리토금속류 산화물을 치환했을 때 안정화 된 CaO-ZrO₂, Y₂O₃-ZrO₂계 보다 더 큰 전기전도도를 갖는다고 주장하였으며 최근엔 CeO₂-Gd₂O₃계 등 M₂O₃를 치환한 다양한 계의 이온전도성에 대한 연구가 진행 중에 있다^[12-18].

본 연구에서는 CeO₂-ZnO(1, 5, 10 mol%)계를 제조하여 고용체 형성범위를 판단하고, 분말 X-선 결정구조분석을 통해 정확한 결합의 종류를 확인하며, 온도 및 산소분압을 변화시켜 전기전도성을 측정하여 반도체형과 결합구조 그리고 전기전도 메커니즘을 규명하고자 한다.

2. 실험방법

고순도의 CeO₂(99.999%, Aldrich Co.), ZnO(99.9999%, Aldrich Co.)분말들을 사용하여 ZnO의 조성이 각각 1, 5, 10 mol%가 되도록 정확히 평량하였다. CeO₂와 ZnO를 마노막자사발에 아세톤을 용매로 하여 함께 섞은 후 1시간동안 혼합했으며, 10 ton/cm²의 압력으로 직경 1.2 cm의 펠렛으로 만들었다. 이 펠렛들을 대

기압 하에서 1200°C에서 24시간, 1000°C에서 12시간 동안 고상반응을 시켰으며, 소결된 시료를 재분쇄하여 다시 펠렛으로 만든 후 1100°C에서 24시간 동안 재소결시켜 시료를 완성했다.

각각의 시료의 구조를 알기 위해 분말 X-선 분석을 하였으며, 전기전도도는 표준 사전극 직류 측정법을 이용하여 600~1100°C의 온도구간과 2×10⁻¹~1×10⁻⁵ atm의 산소분압범위에서 측정하였고, 4개의 백금단자를 시료에 접촉시키는 Valdes^[19]방법을 사용할 경우 각각의 백금단자가 시료와 일정한 접촉저항을 유지하기가 어려우므로 Motiff^[20]의 4단자방법을 선택하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분말 X-선 회절 구조분석

제조된 각각의 시료에 대한 결합구조 및 고용체 형성 여부를 확인하기 위하여 분말 X-선 구조분석을 수행하였다. 모든 시료의 X-선 회절패턴은 CuKα₂를 완전히 제거시킬 수 있는 primary 단색화 장치가 장착된 Bruker D5005을 사용하여 실온에서 데이터를 얻었다. 데이터는 Δθ=0.02°간격과 2θ=20~100° 범위 그리고 간격시간(step time)은 20초를 유지하여 얻었다. 이들 데이터를 사용하여 Rietveld분석을 수행하였으며, Rietan94 구조분석프로그램을 사용하여 구조분석을 하였다.

분말 X-선 회절분석 결과 5 mol%의 ZnO가 치환됐을 경우부터 소량의 반응하지 않은 ZnO가 나왔으나 각 시료의 격자상수의 변화가 거의 없음을 알 수 있었다(표 1). 이것은 매우 적은 양의 Zn²⁺(0.74 Å)에 의한 고용체형성범위를 가짐을 의미한다. 세리아에 2A족 원소를 치환했을 경우 전기전도성 및 미세구조 연구를 한 Yahiro등^[11]에 의하면 이온반경이 매우 작거나 큰

Table 1. Rietveld Analysis Results for the CeO₂-ZnO System. Space group : *Fm3m* (No.225)

	ZnO(mol%)		
	1	5	10
Cell parameter(a,Å)	5.4116(1)	5.4116(1)	5.4115(1)
Density(g/cm ³)	7.2131	7.1122	7.1200
Occupation number(N)			
Ce(0,0,0)	1.00(3)	0.97	0.97
Zn(0,0,0)	0.00*	0.03(1)	0.03(1)
O(1/4,1/4,1/4)	1.00	1.00	1.00
Thermal parameter(B _{iso})			
Ce(0,0,0)	0.01(2)	0.76	0.23
Zn(0,0,0)	0.00*	0.76(3)	0.23(1)
O(1/4,1/4,1/4)	2.0(4)	0.60(2)	0.49(3)
R _{wp}	9.44	9.61	8.54
R _p	7.21	7.62	6.62
R _c	7.13	6.70	6.79
S	1.32	1.43	1.26

(*) indicates parameter failed to converge

Mg²⁺(0.66 Å) 또는 Ba²⁺(1.34 Å)등을 치환했을 경우 용해도 범위가 매우 작으며 그 값이 약 2 mol%라고 보고하였다. 또한 Menon 등^[9]은 Ta₂O₅를 치환시켜 연구를 했을 경우에도 Ta⁵⁺(0.68 Å)의 이온반경은 작으나 분말 XRD를 이용하여 약 4 mol%까지 고용체 형성범위를 가지며, 격자상수의 변화는 없다고 보고하였다. 본 연구에서도 분말 X-선 회절패턴을 봤을 때 반응에 참여하고 남은 여분의 ZnO가 5, 10 mol%일 경우에 나타났으며, 고용체 형성범위가 1~5 mol% 사이에 있을 것이라 예측할 수 있었다. 또한 불순물로서 다른 이차상의 형성은 나타나지 않았다.

본 연구에서는 낮은 원자가를 갖는 이온이 보다 높은 원자가를 갖는 모체화합물에 도핑됐을 때 나타날 수 있는 다음 두 가지의 존재 가능성을 고려하여 결합의 구조분석을 수행하였다. 한 가지 가능성은 Ce⁴⁺이 Zn²⁺에 의해 치환됨에 따라 산소빈자리가 형성되었을 경우와 또 다른 가능성은 Zn²⁺이 틸새위치에 존재했을 경우이다. X-선 회절분말패턴을 이용한 강도 측정에서 산소의 산란강도는 금속에 비해 상대적으로 많이 작기 때문에 산소의 점유인자(occupation factor)를 1로 고정시켰으며, Fm3m(No.225), 공간군을 갖고 입방정계(fluorite)인 CaF₂상을 모델로 했다. 또한 산소빈자리의 생성에 의한 산소의 비화학양론적인 값을 고려하지 않았다. 세리아가 갖는 형석형 구조는 팔면체 홀(1/2, 1/2, 1/2)을 갖는 열린 구조를 갖기 때문에 작은 금속이온이 틸새위치로 쉽게 침입할 수 있는 것으로 생각할 수 있다. 그래서 먼저 세륨이온이 틸새자리로 들어갔을 경우를 가정하고 구조분석을 수행하였으나, 그에 합당한 다양한 인자 값들을 수렴시킬 수 없었다. 그러나 치환에 의한 산소빈자리형성 모델을 가정했을 경우는 합당하게 수렴시킬 수 있었으며, 5, 10 mol%첨가된 두 시료의 치환된 양을 나타내는 점유인자의 값이 모두 0.03인 것에 의해 세륨격자점 내에 Zn²⁺이 3 mol%까지 치환될 수 있음을 확인할 수 있었으며, 신뢰도 인자인 R_p값이 각각 7.62, 6.62로 나타났다. 이것은 분말 X-선 회절패턴을

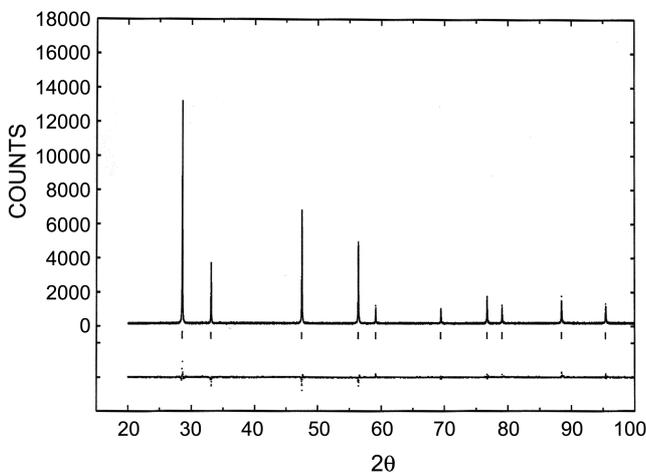


Fig. 1. Rietveld refinement pattern for CeO₂-ZnO (5 mol%).

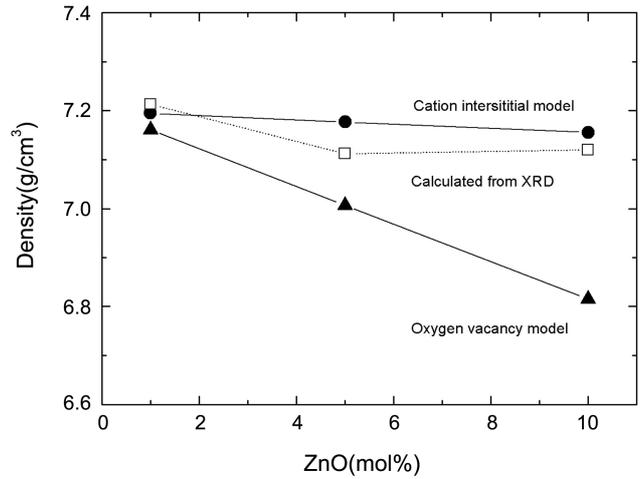


Fig. 2. Plot of density vs. ZnO mol%.

보고 예측한 용해도 범위와 일치하며 또한 점유인자와 민감하게 관계되는 온도인자(temperature factor)도 0.2~0.7의 값으로 적절한 계산결과이다. 그림 1은 5 mol%의 ZnO가 치환됐을 경우 구조를 정밀화한 X-선 회절패턴 결과이다. 측정된 X-선 강도가 Rietveld 분석에 의해 얻는 것과 잘 일치함을 알 수 있다. 표 1은 그 결정학적 데이터를 표기하였다. Rietveld구조분석에 의하면 Zn²⁺이 세륨격자점으로 치환되어 들어감으로써 그에 따른 산소빈자리가 생성됐을 것이라 판단할 수 있다. 그러나 ZnO가 1 mol%치환 됐을 경우는 Zn²⁺의 점유 및 온도인자의 값이 음의 값을 나타내어 수렴시킬 수 없었으나 이것은 분말 X-선 회절의 분석 감도 때문인 것으로 판단된다.

위 두 가지 가정된 모델을 각각 비화학양론적 식으로 다음과 같이 표현할 수 있다.

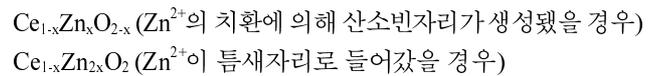


그림 2는 두 경우로 가정된 식을 이용하여 구한 이론적인 밀도 값의 변화를 나타내었다. 분말 XRD를 이용하여 계산된 밀도 값과 비교하면 약 5 mol%까지의 변화된 값의 기울기가 산소빈자리모델과 유사한 것으로 봐서 치환에 의한 산소빈자리결합이 생성된 것이라고 확신할 수 있었다. 그러나 5~10 mol% 사이의 일정한 밀도 값은 치환에 필요한 Zn²⁺양이 일정함을 의미하는 것으로 양이온 틸새모델과는 관련이 없다.

3.2. 전기전도도

전기전도도 측정은 처음 일정한 산소분압에서 온도를 변화시키면서 측정했을 경우엔 저온에서 산소분압에 충분히 평형을 시킨 후 측정하였으며, 대략 800 °C를 경계로 해서 모체화합물에 포함되어 있는 결합의 영향이 지배적인 본성영역(고온)과

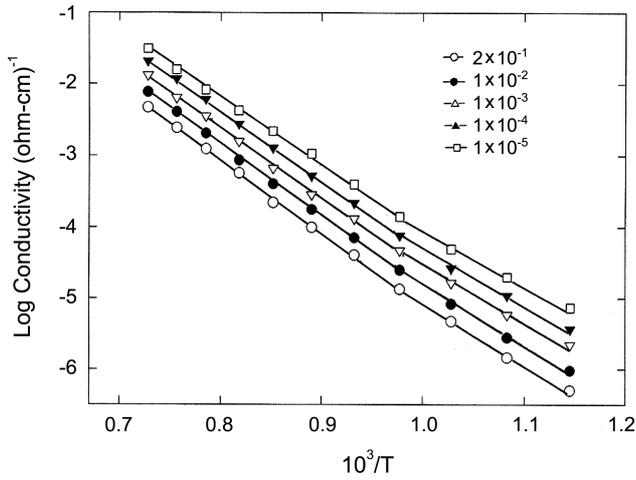


Fig. 3. Logarithm of conductivity vs $1000/T(K)$ for a CeO_2 -ZnO (5 mol%) system under various oxygen partial pressures.

불순물에 의한 영향이 큰 외성영역(저온)으로 나누어 나타났다. 그림 3은 ZnO가 5 mol% 치환된 경우이다. 일반적으로 전기전도도(σ)의 온도의존성은 다음과 같이 표기할 수 있다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/RT) \quad (1)$$

본 연구에서의 전기전도도는 산소압력이 감소함에 따라 증가하였으며 이것은 전형적인 n -형 전기전도성이다. 그림 3과 식 (1)을 이용하여 결함의 생성, 원자의 이온화 및 전자이동에 필요한 계산된 활성화 에너지 값을 표 2에 나타내었다. 고온영역에선 평균 2.0~2.2 eV이며, 불순물의 영향력을 주로 갖는 저온영역에서 ZnO가 1 mol% 치환된 경우엔 1.2~1.3 eV의 값을

Table 2. Activation energies of the CeO_2 -ZnO systems for various oxygen partial pressures in the high- and low-temperature regions

Composition of ZnO	$P_{O_2}(\text{atm})$	$E_a(\text{eV})$	
		High Temp. (800-1100 °C)	Low Temp. (600-700 °C)
1 mol%	2×10^{-1}	2.2	1.3
	1×10^{-2}	2.1	1.2
	1×10^{-3}	2.1	1.2
	1×10^{-4}	2.0	1.3
	1×10^{-5}	1.9	1.3
5 mol%	2×10^{-1}	2.0	1.7
	1×10^{-2}	2.0	1.7
	1×10^{-3}	2.0	1.6
	1×10^{-4}	2.0	1.5
	1×10^{-5}	1.8	1.5
10 mol%	2×10^{-1}	2.3	1.7
	1×10^{-2}	2.3	1.6
	1×10^{-3}	2.2	1.6
	1×10^{-4}	2.1	1.6
	1×10^{-5}	2.1	1.6

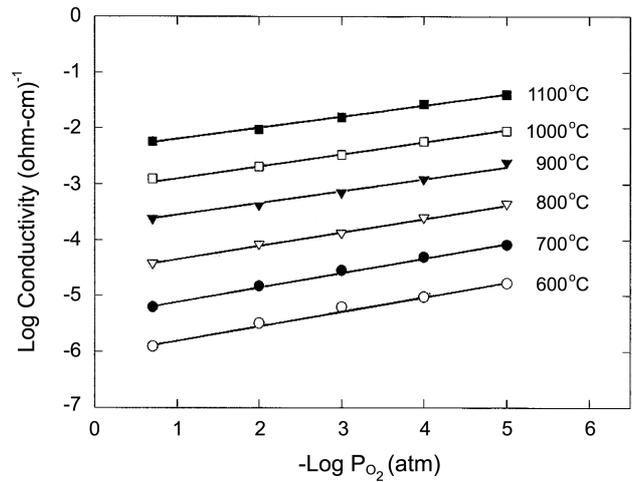


Fig. 4. Electrical conductivity as a function of oxygen pressure for a CeO_2 -ZnO(1 mol%) system at various temperatures.

가지나, 5, 10 mol%일 때 다소 큰 값인 1.5~1.7 eV를 나타내고 있다. 이것은 고용체를 형성하고 나머지 반응하지 않은 ZnO에 의해 전자결함생성에 다소 영향을 준 것으로 판단된다. 그리고 저온영역보다 고온영역에서 활성화 에너지가 큰 이유는 전자적 결함을 형성시키는데 높은 에너지를 필요로 한다는 사실로써 설명할 수 있다.

비화학양론적인 결함의 생성과 소멸은 산화물이 주변기체에 노출되었을 때 일어난다. 금속성분의 부분압력은 보통 실험실 조건에서 산소의 부분압력에 비해 매우 작으므로 비화학양론적 결함은 금속산화물과 산소기체간의 상호작용에 의해서만 생성된다고 할 수 있다. 그러므로 산소분압에 대한 전기전도의존성을 측정해서 주된 결함을 파악할 수 있다. 그림 4는 그 결과를 나타내었다. 일반적으로 전기전도도에 대한 산소분압의존성은 식 (2)과 같이 나타낼 수 있다.

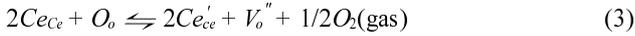
$$\sigma = K(T) P_{O_2}^{1/n} \quad (2)$$

그림 4의 그 기울기로부터 산소분압의존계수인 $1/n$ 값을 구할 수 있으며, 본 연구에서는 산소분압이 감소함에 따라 전기전도도가 증가하는 뚜렷한 산소분압의존성을 나타내었다. 표 3은 각 시료에 대한 그 값을 나타내었다. 본성영역과 외성영역이 모

Table 3. Temperature dependence of the $-1/n$ values for each of the CeO_2 -ZnO systems

Temp.(°C)	$-1/n$ values		
	1mol%	5mol%	10mol%
1100	1/4.4	1/4.5	1/4.3
1000	1/4.1	1/4.3	1/4.0
900	1/4.3	1/4.2	1/4.0
800	1/4.1	1/4.1	1/3.7
700	1/3.9	1/4.1	1/3.5
600	1/3.9	1/4.0	1/3.5

두 대략 -1/4의 값을 가짐을 알 수 있으며, 이상과 같은 전기전도 실험 결과를 토대로 다음과 같은 전기전도 메커니즘을 제안할 수 있다. 모체화합물의 전도성질이 나타나는 본성영역일 경우에 세리아의 주 결함이 산소빈자리에 의한 것이라 가정하면 Kröger-Vink 표기식을 이용하여 다음과 같이 표현할 수 있다.



중성의 산소빈자리(V_o^x)가 생성되면서 산소가 발생하며, 중성의 산소빈자리에 갇힌 전자가 활성화 되는 반응에 관한 식은 다음과 같다.

$$O_o \rightleftharpoons 1/2O_2 + V_o^x \quad [V_o^x] = K_1 P_{O_2}^{-1/2} \quad (4)$$

$$V_o^x \rightleftharpoons V_o' + e' \quad [V_o'] = K_2 [V_o^x] / [e'] \quad (5)$$

$$V_o' \rightleftharpoons V_o'' + e' \quad [V_o''] = K_3 [V_o'] / [e'] \quad (6)$$

여기서 $[e']$ 은 전자의 농도, V_o^x , V_o' , 및 V_o'' 은 각각 중성, 일차 및 이차로 이온화된 산소빈자리의 농도를 의미한다. 전기중성의 원리에 의해 다음식이 만족되어야 한다.

$$n = [e'] = [V_o'] + 2[V_o''] \quad (7)$$

위 식 (4)~(7)을 합하면 다음과 같은 식 (8)을 얻을 수 있다.

$$n^3 = K_1 K_2 P_{O_2}^{-1/2} (2K_3 + n) \quad (8)$$

만약 일차로 이온화된 산소빈자리의 양이 이차로 이온화된 것보다 우세하다면, $[V_o^x V_o'] \gg [V_o'']$ 이 되고 위 식 (8)을 다음과 같이 간단히 할 수 있다.

$$n = (K_1 K_2)^{1/2} P_{O_2}^{-1/4} \quad (9)$$

전기전도도를 전자의 농도(n), 전하량(e) 및 전자의 이동도(mobility, μ)로 표시하는 다음의 식 (10)에 식 (9)을 대입하면

$$\sigma = ne\mu \quad (10)$$

$$\sigma = (K_1 K_2)^{1/2} e\mu P_{O_2}^{-1/4} \quad (11)$$

과 같은 식 (11)을 얻게 된다. 따라서 전기전도도의 산소분압의 존성은 다음의 식 (12)과 같이 된다.

$$\sigma \propto P_{O_2}^{-1/4} \quad (12)$$

만약 식 (8)에서 이차로 이온화된 산소빈자리가 우세하다면, $[V_o''] \gg [V_o']$ 이고, 식은 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$\sigma \propto P_{O_2}^{-1/6} \quad (13)$$

식 (12)과 (13)에서 일차로 이온화된 산소빈자리가 우세한 경우의 전기전도도의 산소분압의존계수 값은 -1/4이고, 이차로 이온화된 산소빈자리가 우세한 경우의 산소분압의존계수 값은 -1/6임을 볼 수 있다. 본 연구에서는 그 값이 평균 -1/4.2의 값을 나타내어 이론값 -1/4과 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 그러나 1100 °C에서는 다소 벗어나는 -1/4.3~-1/4.5의 값을 나타내고 있

다. 이러한 불일치는 다음과 같이 생각할 수 있다. 세리아는 산소부족 화합물로서 특히 1000~1050 °C 이상의 온도에서 환원 분위기일 경우 산소가 빠져나가 더욱 큰 산소부족화합물이 되려는 경향이 있다. 즉, $CeO_{2-x} \rightarrow CeO_{1.75} \rightarrow CeO_{1.6} \rightarrow CeO_{1.5}(Ce_2O_3)$ 으로 변화하며 결국 세리아 격자 내에 산소 부족이 증가하면 초격자(superlattice)의 형성을 유발할 수 있다. 이러한 과정은 비가역적이기 때문에 고온 고체산화물연료전지(SOFC)등의 응용에 단점이 되어 왔다¹¹⁾. 본 연구에서 산소분압이 낮아질수록 세리아 격자 내의 환원을 통해 나타날 수 있는 Ce_2O_3 - CeO_{2-x} 의 중간체 상의 존재는 산소의 비화학적양론에서 다소 벗어남을 유도하며, 전도전자의 농도가 감소함에 따라 전기전도성을 감소시켜, 결국 산소분압의존계수에 영향을 주었으리라 생각된다. 따라서 본성영역에서의 CeO₂-ZnO계의 주 결함구조는 일차로 이온화된 산소빈자리라는 것을 알 수 있다. 또한 외성영역은 다음과 같은 식을 제한할 수 있다.



$$[Zn_{ce}''] \approx [V_o''] \quad (15)$$

또한 전자농도는 다음과 같다.

$$n \approx (K_R)^{1/2} [Zn_{ce}''] P_{O_2}^{-1/4} \quad (16)$$

위 식 (14)는 세륨자리에 Zn²⁺이 치환됨으로써 상응하는 산소빈자리의 생성을 나타내고 있다. 이 경우 이차 이온화된 산소빈자리일 경우 산소분압의존계수 값이 식 (16)에서 표현한 것과 같이 -1/4를 갖는다. 본 실험에서도 평균 -1/4.0의 값을 가지며 잘 일치함을 알 수가 있다. 결국 모든 시료들은 측정영역에서 산소빈자리의 생성에 의해 나타나는 전자 전도성 n -형 반도체성(electronic n -type semiconductivity)을 가지며, 이것은 Rietveld 구조분석 결과와 일치한다.

4. 결 론

CeO₂-ZnO계는 분말 X-선 회절을 이용한 Rietveld구조분석 결과 아연금속이온이 세륨자리에 치환되며, 약 3 mol%까지 고용체 형성범위를 갖는다. 이 계는 전형적인 n -형 반도체성을 나타내며, 고온인 본성영역에서는 모체화합물인 세리아에 의한 산소빈자리의 생성과 저온인 외성영역에서는 Zn²⁺의 치환에 따른 산소빈자리생성에 의한 전기전도성이며, 산소분압의존계수인 1/n값은 본성영역인 경우 -1/4로써 일차 이온화된 산소빈자리에 의한 것이며, 외성영역인 경우엔 이차 이온화된 산소빈자리에 의해 전기전도성을 갖는다고 판단된다.

감사의 글

이 연구는 강원대학교 기성회의 지원에 의해 이루어 졌음.

REFERENCES

1. C. J. Kevane, *Phys. Rev. A* **133**, 1431 (1964).
2. R. N. Blumenthal and R. K. Sharma, *J. Solid State Chem.* **13**, 360 (1975).
3. E. H. Baker, M. Iqbal, and B. E. Knox, *J. Mat. Sci.* **12**, 305 (1977).
4. J. W. Dawicke and R. N. Blumenthal, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 904 (1986).
5. Edward K. Chang and R. N. Blumenthal, *J. Solid State Chem.* **72**, 330 (1988).
6. C. H. Yo, J. G. Kim, K. S. Ryu, E. S. Lee, and J. G. Choi, *J. Kor. Chem. Soc.* **37**, 390 (1993).
7. Y.-M. Chiang, E. B. Lavik, I. Kosacki, and H. L. Tuller, *J. Electroceram.* **7** (1997).
8. R. N. Blumenthal, F. S. Brugner, and J. E. Garnier, *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology* **120**, 1230 (1973).
9. P. V. Ananthapadmanabhan, S. B. Menon, D. S. Patil, N. Venkatramani, *J. Mat. Sci. Lett.* **11**, 501 (1992).
10. T. Kudo and H. Obayashi, *J. Electrochem.Soc.: Solid-State Science and Technology* **123**, 415 (1976).
11. H. Yahiro, T. Ohuchi, K. Eguchi, and H. Arai, *J. Mat. Sci.* **23**, 1036 (1988).
12. L. Minervini, M. O. Zacate, and R. W. Grimes, *Solid State Ionics* **116**, 339 (1999).
13. B. C. H. Steele, *Solid State Ionics* **129**, 95 (2000).
14. T. Ohashi, S. Yamazaki, T. Tokunaga, Y. Arita, T. Mataui, T. Harami, and K. Kobayashi, *Solid State Ionics* 113-115, 559 (1998).
15. H. Inaba and H. Tagawa, *Solid State Ionics* **83**, 1 (1996).
16. V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, E. N. Naumovich, and F. M. B. Marques, *J. Solid State Electrochem.* **4**, 243 (2000).
17. D. K. Hohnke, *Solid State Ionics* **5**, 531 (1981).
18. M. Mogensen, N. M. Sammes, and G. A. Tompsett, *Solid State Ionics* **129**, 63 (2000).
19. L. B. Valdes, *Proceeding of the I.R.E.* **42**, 420 (1954).
20. S. P. Motiff, *J. Chem. Phys.* **35**, 882 (1961).