

비양론성 Rutile에서 결함구조와 전기적 물성

김 명 호 · 백 운 규

창원대학교 재료공학과

Defect Structure and Electrical Properties of Nonstoichiometric Rutile

Myong-Ho Kim and Un-Gyu Paik

Dept. of Materials Science and Engineering, Changwon Nat. Univ.

초 록 산소분압과 온도변화에 따라 비양론성 rutile(TiO_{2-x})의 결함모델을 전기전도 측정법에 의해 연구하였다. 산소분압과 전기전도도의 상관관계에 의하면, rutile에서 주결함은 2가로 하전된 산소빈자리와 4가로 하전된 침입형 티타늄이온이다. 1170°C 이상의 온도에서는 침입형 Ti^{3+} 이온이 지배적인 결함이었으나, 1170°C 이하의 낮은 산소분압대에서는 2가로 하전된 산소빈자리가 주된 결함이었다. rutile의 전기전도 실험에서 제안된 결함모델은 본 연구팀이 O^{18} 추적자 확산실험에 의해 제안하였던 결과치와 일치하였다.

Abstract The defect model of nonstoichiometric rutile (TiO_{2-x}) has been studied by means of the electrical conductivity(σ) measurement as function of temperature and oxygen partial pressure(P_{O_2}). The P_{O_2} dependence of σ indicates that the major defects in rutile are doubly charged oxygen vacancies and tetravalent charged interstitial titanium ions. The interstitial titanium Ti^{3+} prevails at temperatures above 1170°C. But the doubly charged oxygen vacancy V_O^{2-} predominates at low P_{O_2} and temperature under 1170°C. The proposed defect model in rutile is consistent with our previous result which was investigated by the O^{18} tracer diffusion.

1. 서 론

공업분야에서 가장 널리 사용되는 산화물의 하나인 TiO_2 는 유전상수가 크기 때문에 capacitor, 후막저항체, 산소센서 등의 전자재료에 사용되며 안료, 페인트와 같은 무기공업용재료 및 초전도재료에까지 광범위하게 이용되는 중요한 재료이다. 그러므로 순수한 TiO_2 의 고온상태에서 발생하는 점결함 형태¹⁻⁶⁾, 결함농도 및 이온의 확산 속도⁷⁻¹²⁾ 전기전도기구를¹³⁻¹⁵⁾ 규명하기 위해 수많은 연구가 진행되고 있지만 아직도 제안된 결함형태에 있어서 연구자간에 논란이 되고 있다.

비화학양론적 결함(nonstoichiometric compound)의 TiO_{2-x} 는 n형 반도체로 고온 및 낮은 산소분압(P_{O_2})에서는 산소 이온이 TiO_2 에서 빠져나와 결정내에 산소빈자리(oxygen vacancy) 또는 침입형 티타늄(titanium intersti-

tial)을 형성하므로 산소분압이 감소함에 따라서 TiO_2 에서는 전기전도도가 급격히 증가하는 특성을 갖는다. Tien¹⁶⁾은 이러한 특성을 이용하면 TiO_2 를 산소센서(oxygen gas sensor)로 응용할 수 있다고 처음으로 제안하였는데 TiO_2 계 산소 가스센서의 장점은 ZrO_2 를 이용한 산소센서에 비해 CaO , Y_2O_3 등의 안정화 산화물이 필요 없는 점이다.

Gibbons¹⁷⁾에 의하면 TiO_2 계 산소센서는 화학양론적(Stoichiometric)인 연소비(air/fuel)에서만 큰 전기전도도의 변화를 나타내기 때문에 연소비가 큰 영역에서는 전기전도도의 변화가 작은 것으로 보고하였다.

이와 같이 공업적으로 많은 응용분야를 갖고 있는 TiO_2 에서 온도 및 산소분압 변화에 따른 주된 점결함 형태 및 전기전도 특성을 규명함으로써 TiO_2 계 산소센서 개발에 기초적 자료를 확보할 수 있을 뿐 아니라 본 연구에

Table 1. The Relationships between the electrical conductivity and the oxygen partial pressure according to the defect model of TiO_2

proposed defect model		electrical conductivity(σ)
Oxygen vacancy	$[Vo^{\bullet}]$	$\sigma \propto P_{O_2}^{-1/4}$
	$[Vo^{\bullet\bullet}]$	$\sigma \propto P_{O_2}^{-1/6}$
Titanium interstitial	$[Ti_i^{\bullet\bullet}]$	$\sigma \propto P_{O_2}^{-1/4}$
	$[Ti_i^{\bullet}]$	$\sigma \propto P_{O_2}^{-1/6}$
Oxygen vacancy & Titanium interstitial	$[Vo^{\bullet\bullet}] \gg [Ti_i^{\bullet}]$	$\sigma \propto P_{O_2}^{-1/6}$
	$[Vo^{\bullet\bullet}] \ll [Ti_i^{\bullet}]$	$\sigma \propto P_{O_2}^{-1/8-1}$

서 얻어지는 TiO_2 에서 점결함 및 전도기구의 규명은 기초 과학적인 측면 이외에도 산화, 소결, 고온변형등 재료의 고온반응 연구에 파급효과를 기대 할 수 있다. 고온반응에서 산소빈자리의 거동이 중요한 이유는 산화물에서는 음이온인 산소가 양이온보다 이온반경이 훨씬 크기 때문에 반응속도가 느려 산화물에서의 고온반응에 주된 영향을 미치기 때문이다.

TiO_2 는 높은 온도 및 산소분압에 따라 물리 화학적 특성과 전기적 특성이 크게 변하기 때문에 rutile의 내부 결함형태, 전기전도의 메카니즘을 규명하면 전자재료 분야의 공업적 응용에 중요한 자료가 될 것으로 생각된다.

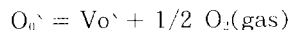
2. 이론적 고찰

TiO_2 의 결함과 전기적인 성질

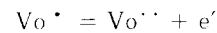
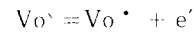
TiO_2 는 쉽게 환원되며 O:Ti 비율이 2:1 이하의 비화학양론적인 결정상(TiO_{2-x})이 만들어지고 결함이 생성되는데 이러한 결함에는 두 가지 종류가 있다.

1) 산소빈자리 결함

산소빈자리는 normal site에 있는 산소원자가 개스상태로 결정을 빠져나감으로써 생성되는데 Kröger-Vink표기법에 의하면 이러한 반응의 결함생성식은 다음과 같이 나타 낼 수 있다.



두개의 전자를 trap하고 있는 중성의 산소 빈자리는 열적인 에너지를 받아 여기(excited)되어 전기전도에 기여하는 전자를 제공하고 1가 또는 2가로 하전된다.



Vo^{\bullet} , $Vo^{\bullet\bullet}$ 는 유효전하(effective charge)가 +1, +2가인 산소 vacancy를 나타내고 e' 는 자유전자를 나타낸다. 윗식으로부터 평형상수 K_1 , K_2 , K_3 을 구하면

$$K_1 = \frac{[Vo^{\bullet}]P_{O_2}^{1/2}}{[O_o]}$$

$$K_2 = \frac{[Vo^{\bullet}]n}{[Vo^{\bullet}]}$$

$$K_3 = \frac{[Vo^{\bullet\bullet}]n}{[Vo^{\bullet}]}$$

전기중성도 조건(electroneutrality condition)에 의하면

$$n = [Vo^{\bullet}] + 2[Vo^{\bullet\bullet}]$$

K_2 , K_3 의 $[Vo^{\bullet}]$, $[Vo^{\bullet\bullet}]$ 를 n에 대입하여 정리하면

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

(1) 1가로 하전된 산소 빈자리가(Vo^{\bullet}) 지배적일때($n > 2 K_3$)

$$n^3 = K_1 K_2 P_{O_2}^{1/2} n$$

$$\sigma = n e \mu^{\text{eff}}$$

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

따라서 1가로 하전된 산소 빈자리(Vo^{\bullet})가 지배적일때 전기전도도 σ 는 $P_{O_2}^{-1/4}$ 에 비례한다.

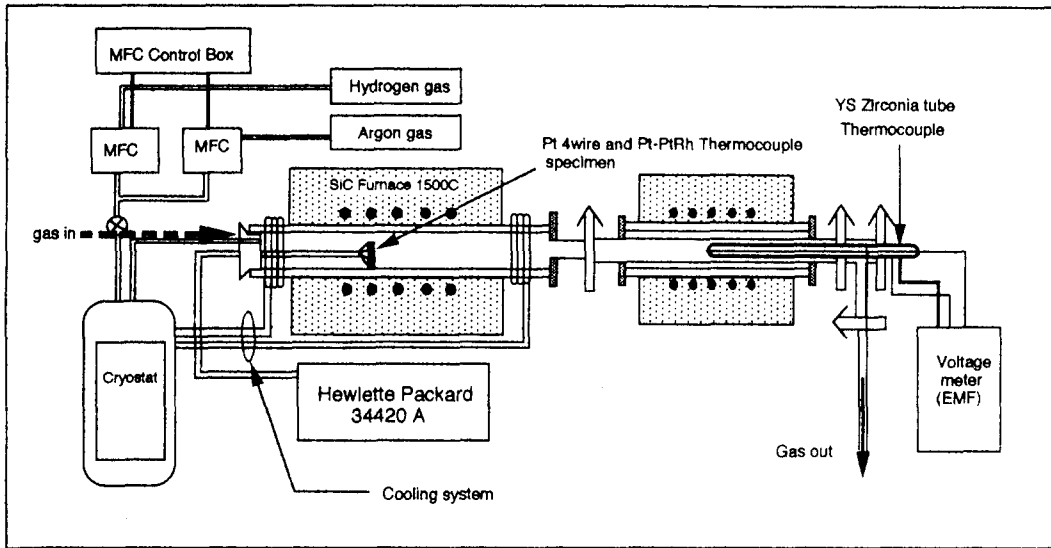


Fig. 1. Apparatus for Electrical Conductivity in low oxygen partial pressure

(2) 2가로 하전된 산소 빈자리($Vo^{\bullet\bullet}$)가 지배적일때($n < 2K_1$)

$$n^3 = K_1 K_2 Po_2^{-1/2} (2 K_3) \text{이므로 전기전도도는}$$

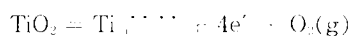
$$n^3 = (2K_1 K_2 K_3)^{1/3} Po_2^{-1/6} \quad (2)$$

따라서 2가로 하전된 산소빈자리 ($Vo^{\bullet\bullet}$)가 지배적일때 전기전도도 σ 는 $Po_2^{-1/6}$ 에 비례한다.

이와 같이 산소 빈자리와 이온화에 의하여 전자가 발생하는 산소부족형 산화물에서는 주변산소 분압에 따라 전자 농도가 변한다. 산소분압이 감소할수록 전자의 농도가 증가하고 산소 분압의 의존성은 $Po_2^{-1/6}$ 에서 $Po_2^{-1/4}$ 까지 변화한다. 그러나 보통 고온에서는 2가로 하전된 산소 빈자리가 중성이나 1가로 하전된 산소 빈자리보다 지배적이다.

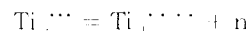
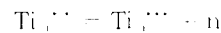
2) 침입형 티타늄 결함

환원된 TiO_2 의 주된 결함이 Ti침입임을 규명하는 전기전도도에 대한 연구 보고에 따르면 전도도는 적어도 높은 산소분압 영역에서 $\sigma = K(T) Po_2^{-1/4}$ 의 관계식으로 기술되는데, 이때의 산소분압 의존도 $-1/5$ 은 4가로 하전된 침입형 티타늄의 결함생성 반응식에 의해 유도될수 있다.



여기서 $Ti_{i}^{\bullet\bullet\bullet}$ 는 중성 Ti의 침입을 뜻하며 다

음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.



이 반응의 화학 평형상수를 구하면

$$K_1 = \frac{[Ti_{i}^{\bullet\bullet\bullet}]Po_2}{[TiO_2]}$$

$$K_2 = \frac{[Ti_{i}^{\bullet\bullet\bullet}]n}{[Ti_{i}^{\bullet\bullet\bullet}]}$$

$$K_3 = \frac{[Ti_{i}^{\bullet\bullet\bullet}]n}{[Ti_{i}^{\bullet\bullet\bullet}]}$$

이고, 전기적 중성조건은

$$n = [Ti_{i}^{\bullet}] - 2[Ti_{i}^{\bullet\bullet}] + 3[Ti_{i}^{\bullet\bullet\bullet}] + 4 [Ti_{i}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}] \text{로 나타낼 수 있다.}$$

(1) 3가로 하전된 침입형티타늄 ($Ti_{i}^{\bullet\bullet\bullet}$) 이 주된 결함인 경우

$$n = 3[Ti_{i}^{\bullet\bullet\bullet}]$$

$$n = (3 K_1 K_2 K_3)^{1/3} Po_2^{-1/4} \quad (3)$$

이며 산소분압에 대한 전기전도도는 $\sigma \propto Po_2^{-1/4}$ 이다

Table 2. Impurity analysis of polycrystal rutile

Element	Impurity (wt. %)	Manufacture
TiO ₂	99.0	Ferro Co.
Al ₂ O ₃	0.2	
CaO	0.1	
Fe ₂ O ₃	0.005	
K ₂ O	0.01	
MgO	0.01	
Na ₂ O	0.02	
SiO ₂	0.12	
SO ₃	0.03	
ZrO ₂	0.16	
P ₂ O ₅		

Table 3. Impurity analysis of single crystal rutile

Element	impurity (wt. %)	Manufacture
TiO ₂	99.99	Earth Jewelry Co.
Al	0.010	
Cu	0.0004	
Fe	0.010	
Mg	0.009	
Si	0.009	

(2) 4가로 하전된 침입형티타늄 (Ti³⁺) 이 주된 결함인 경우

$$n = 4[\text{Ti}^{3+}]$$

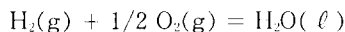
$$n = (4 K_4 K_5 K_6)^{1/5} P_{O_2}^{-1/5} \quad (4)$$

이며 산소분압에 대한 전기전도도는 $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/5}$ 이다.

산소 분압이 낮아짐에 따라 생성되는 결함이 Ti³⁺이라 가정하면 산소 분압에 따른 전기 전도도의 기울기는 -1/5임을 알 수 있다.

산소분압의 열역학적 측정

반응로내의 산소분압(P_{O₂})을 설정하기 위하여 사용한 H₂ gas와 H₂O(l)의 반응식은 다음과 같다.



$$\Delta G^\circ = -239500 + 8.14\text{TlnT} - 9.25\text{T joules}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

$$\ln K_p = \frac{239500}{8.3144 T} - \frac{8.14 \ln T}{8.3144} + \frac{9.25}{8.3144}$$

$$K_p = \frac{[\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}]}{[\text{P}_{\text{H}_2}] [\text{P}_{\text{O}_2}]^{1/2}}$$

$$\ln \left(\frac{[\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}]}{[\text{P}_{\text{H}_2}] [\text{P}_{\text{O}_2}]^{1/2}} \right) = \frac{239500}{8.3144 T}$$

$$- \frac{8.14 \ln T}{8.3144} + \frac{9.25}{8.3144}$$

여기서 [P_{H₂O}]/[P_{H₂}]의 비가 결정되면 온도에 따른 산소 분압이 결정된다^{1b)}.

3. 실험 방법

Poly crystal시편의 제작

Ferro Co.의 99.0% TiO₂에 4wt% PVA를 첨가해서 혼합한 후 유압 press로 800kg/cm²의 압력을 가하여 크기가 10×35mm², 두께가 3~4mm인 시편을 제작한후 성형시 첨가된 첨가제를 제거하기 위해 600°C에서 3시간유지한후 Ar과 H₂혼합가스를 mass flow meter로 조절하여 산소 분압을 변화시키면서 1450°C에서 4시간 소성하였다.

이때 산소분압은 ZrO₂산소 센서(YSZ)를 사용하여 측정하였고 소성시 온도와 시간 및 산소분압 장치는 다음과 같다(Fig. 1참조).

Single crystal시편의 제작

Verneuil 방법으로 성장시킨 Earth Jewelry사 (Japan)의 99.99% TiO₂를 c축 방향으로 4.75×3.35×1.35mm³크기로 절단, SiC연마지에서 연마한후 daimond spray와 알루미늄 분말(0.3μm)을 사용하여 시편을 거울상으로 연마하였다.

산소분압 결정및 전기 전도도 측정

소성후 크기가 25.5×6.40×1.55mm³로 수축한 99.0% TiO₂시편과, 4.75×3.35×1.35mm³크기의 단결정 TiO₂에 백금 paste(Heraeus 사)를 도포하여 900°C에서 15분 동안 유지하여 부착한 후 nonohmic contact 현상을 없애기 위하여 0.2mm의 백금선을 이용 4 point probe method를 사용하여 결선하였다.

결선된 시편을 6공의 알루미늄 튜브를 사용 4개의 저항측정용 도선과 2개의 열전대선을 넣어 반응로 안에 넣은후 가스 누출을 방지하

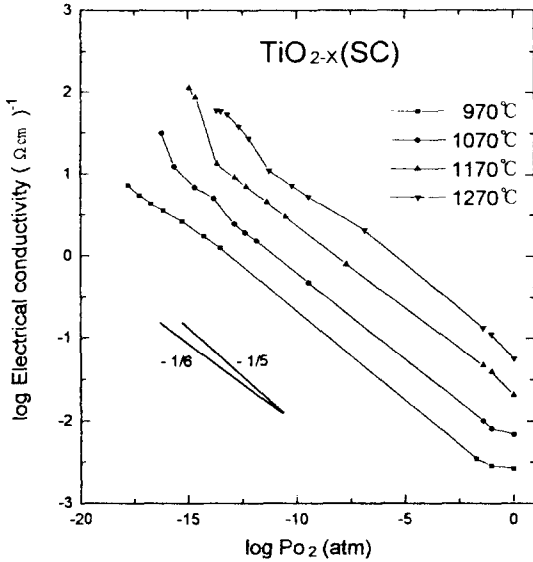


Fig. 2. Oxygen partial pressure dependence of electrical conductivity of TiO₂ single crystal at various temperatures

기 위해 silicon bond와 silicon마개를 사용하여 밀봉하였다.

실험장치는 Fig. 2와 같으며 산소분압은 H₂, Ar, H₂O gas를 혼합하여 설정한 후 온도 및 분압 변화에 따른 시편의 저항을 측정하였다. 이 저항을 전기 전도도로 환산하는 식은 다음과 같다.

$$\sigma = \frac{L}{R \times A} [1/\Omega\text{cm}]$$

R : Resistivity

A : Area of the specimen

L : Length of the specimen

4. 결과 및 고찰

낮은 산소분압대에서 전기전도

TiO₂에서 산소분압과 온도변화에 대한 전기 전도도를 Table 4에 나타내었다. 비화학양론성 TiO_{2-x}에서 전기전도도를 측정하여 결함형태와 결함의 이온화 상태를 연구하기 위해서 표시된 불순물에 의해 형성된 결함이 지배적인 비고유범위를 벗어난 고유결함영역에서 산소분압을 변화시켜 전기전도를 측정하였으며 Fig. 2~3에 도시하였다.

Fig. 3은 TiO₂단결정의 전기전도도로 Po₂가 감소함에 따라서 전기전도도는 지속적으로 증

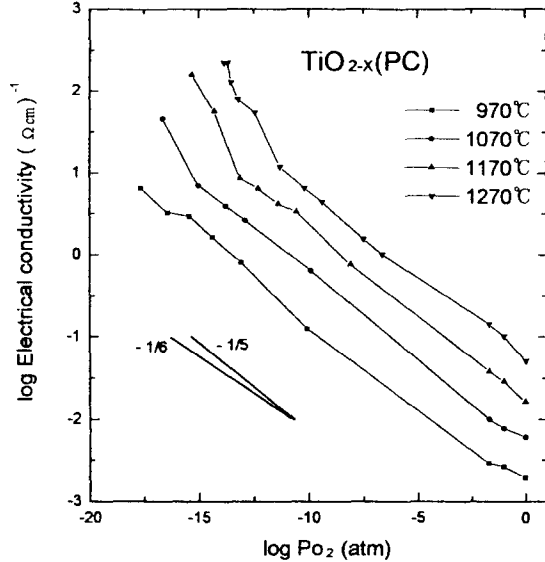
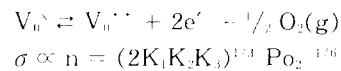


Fig. 3. Oxygen partial pressure dependence of electrical conductivity of TiO₂ polycrystal at various temperatures

가하였는데($\sigma \propto \text{Po}_2^m$), Po₂와 온도변화에 따라 σ 의 산소분압의 의존도 m은 -1/5~-1/6값을 나타내고 있다. 970°C, Po₂ = 10⁻¹⁸~10⁻¹⁶atm에서 전기전도도의 Po₂의존도($\delta \log \sigma / \delta \log \text{Po}_2$)는 -1/6의 기울기를 나타내었으며, 온도가 증가함에 따라 m값은 변화하여 1170°C 이상의 온도에서는 낮은 산소분압 범위에서 -1/5의 값을 갖는다.

이와 같이 m값이 온도 증가에 따라 -1/6에서 -1/5로 변화하는 것은 TiO_{2-x}에서 형성되는 산소 빈자리와 침입형 티타늄의 주된 결함 형태가 산소분압 및 온도에 따라 변화되는 것으로 해석될 수 있는데, 낮은 온도 범위에서 형성되는 산소 빈자리의 결함 반응식은 다음과 같다.



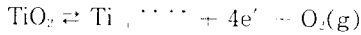
전기전도는 산소분압 감소에 의해 형성되는 2가로 하전된 산소빈자리(V_O^{••})에 의해 지배되며 기울기 m값은 -1/6을 갖는다.

Fig. 4에서는 순도 99%인 다결정 rutile에서의 전기전도도를 도시하였는데, 낮은 분압 범위에서는 고순도 단결정 시편의 전기전도 실험치와 좋은 일치성을 보이고 있다.

Table 4. Electrical conductivity in rutile as a function of P_{O_2} and temperature

Temperature(K)	Single crystal		Poly crystal	
	P_{O_2} (atm)	Conductivity(Ωcm) ⁻¹	P_{O_2} (atm)	Conductivity(Ωcm) ⁻¹
1543 K	1×10^0	5.81×10^{-2}		
	1×10^{-1}	1.14×10^{-1}	2.26×10^{-7}	1.03
	4×10^{-2}	1.36×10^{-1}	3.09×10^{-8}	1.58
	1.35×10^{-7}	2.09	4.27×10^{-10}	4.42
	3.59×10^{-10}	5.31	6.36×10^{-11}	6.51
	5.84×10^{-11}	7.26	5.17×10^{-12}	12.01
	5.64×10^{-12}	11.14	3.39×10^{-13}	55.83
	6.49×10^{-13}	27.50	6.27×10^{-13}	80.59
	2.11×10^{-13}	38.41	3.01×10^{-14}	131.70
	6.27×10^{-14}	54.42	2.04×10^{-14}	227.11
	3.13×10^{-14}	59.37	1.38×10^{-14}	228.16
2.42×10^{-14}	60.75			
1443 K	1×10^0	2.05×10^{-2}	1×10^0	1.65×10^{-2}
	1×10^{-1}	3.96×10^{-2}	1×10^{-1}	2.89×10^{-2}
	4×10^{-2}	4.75×10^{-2}	2×10^{-2}	3.85×10^{-2}
	1.94×10^{-8}	0.80	8.15×10^{-9}	0.76
	1.85×10^{-11}	3.06	2.82×10^{-11}	3.35
	4.38×10^{-12}	4.54	4.20×10^{-12}	4.22
	4.62×10^{-13}	7.06	5.04×10^{-13}	6.47
	1.44×10^{-13}	9.165	7.52×10^{-14}	8.65
	2.24×10^{-14}	13.40	4.50×10^{-15}	57.93
	2.26×10^{-15}	87.07	4.76×10^{-16}	159.78
	1.13×10^{-15}	113.57		
1343 K	1×10^0	6.91×10^{-3}		
	1×10^{-1}	8.09×10^{-3}	1×10^0	6.16×10^{-3}
	4×10^{-2}	1.01×10^{-2}	1×10^{-1}	7.80×10^{-3}
	3.79×10^{-10}	0.48	2×10^{-2}	9.95×10^{-3}
	1.37×10^{-12}	1.55	1.28×10^{-10}	0.65
	4.07×10^{-13}	1.94	1.26×10^{-13}	2.64
	1.32×10^{-13}	2.46	1.65×10^{-14}	3.70
	1.52×10^{-14}	5.11	9.11×10^{-16}	7.05
	1.99×10^{-15}	6.96	2.21×10^{-17}	46.59
	2.39×10^{-16}	12.32		
	5.98×10^{-17}	31.47		
1243 K	1×10^0	2.64×10^{-3}		
	1×10^{-1}	2.87×10^{-3}	1×10^0	1.98×10^{-3}
	4×10^{-2}	3.683×10^{-3}	1×10^{-1}	2.64×10^{-3}
	3.00×10^{-14}	1.27	2×10^{-2}	2.92×10^{-3}
	5.32×10^{-15}	1.72	8.11×10^{-14}	0.82
	5.15×10^{-16}	2.67	4.10×10^{-15}	1.65
	7.34×10^{-17}	3.60	3.63×10^{-16}	2.94
	1.92×10^{-17}	4.36	3.83×10^{-17}	3.29
	5.72×10^{-18}	5.52	2.20×10^{-18}	6.52
	1.63×10^{-18}	7.26		

반면에 온도가 증가함에 따라 σ 의 P_{O_2} 의 의존도는 $-1/6$ 에서 $-1/5$ 로 변하여 1170°C 이상의 낮은 분압대에서는 m 값이 $-1/5$ 를 나타내므로 다음의 결함 생성 반응식으로 표시할 수 있다.



전기중성 조건(electroneutrality condition)과 질량 작용의 법칙(mass action law)을 적용하면,

$$\sigma \propto n = (4K_1 K_2 K_3)^{1/5} P_{O_2}^{-1/5}$$

이와 같이 낮은 산소분압대에서 온도가 증가함에 따라 m 값이 변화되는 것은 다음과 같이 해석될 수 있다. rutile에 생성되는 것으로 보고된 점결함에는 산소빈자리와 침입형 티타늄 이온이 공존하는 것으로 알려져 있지만, 본 실험결과에 의하면 온도와 산소분압변화에 따라 각각 산소빈자리 또는 침입형 티타늄이 주된 결함인 것으로 생각된다.

TiO_2 에서 이와 같은 전기전도 특성은 (2)식과 (4)식에서 고찰되었듯이 주결함 형태와 결함 농도가 분압 및 온도에 따라 변화되는 것을 나타낸다.

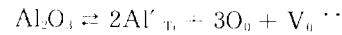
Fig. 3의 Magneli상($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-2}$)구역에서는 전기전도도 σ 값은 $-1/5 \sim -1/6$ 의 기울기에서 이탈하여 급격히 증가하는 전기전도 특성을 나타내었는데, 이와 같은 전도 현상은 Magneli상에서는 열적평형상태에서 형성되는 점결함의 농도는 감소되고, 1차원 이상의 결함인 CS plane(crystallographic shear plane)이 형성되기 때문이다. 이와 같은 현상은 TiO_2 에서 산소 확산 실험결과^{11,12}에서도 확인되었는데 확산 계수는 점결함농도가 감소하므로 Magneli상 형성 인접 분압대에서 이미 급격한 감소를 보여주고 있다.

높은 산소분압대에서 전기전도

산소와 Ar가스를 혼합하여 $P_{O_2} = 1 \sim 10^{-4}$ atm범위에서 측정된 전기전도도를 Fig. 2~3에 나타내었다. 산소분압이 높은 구역에서는 불순물이 TiO_2 내부 결함에 영향을 미치는 비고유 전도구역에 알 수 있는데, $970 \sim 1270^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 불순물이 많은 TiO_2 다결정(순도 99%)에서 전기저항이 높은 것을 보여 주

고 있다. 이와 같이 불순물이 많은 TiO_2 다결정에서의 저항이 단결정(순도99.99%)에서 보다 높은 것은 가전자 값이 상이한(aliovalent) 불순물에 의한 것으로 다결정 rutile에서는 0.2 wt% 포함된 3가의 Al이 주로 전기전도도에 영향을 미치는 것으로 생각된다(Table. 2~3 참조).

이와 같이 rutile에 Al과 같은 acceptor impurity의 영향은 Ti와 치환에 의해 산소빈자리가 생성되어 전도전자 농도를 감소시키므로 Al의 불순물이 많은 rutile 다결정에서 전기전도도가 낮은 것으로 해석되며 결함 반응식은 다음과 같다.



높은 산소분압대에서 산소 빈자리농도가 첨가된 불순물에 의해 지배되는 비고유 범위에서는 $[\text{Al}'_{\text{Ti}}] \approx 2[\text{V}_i^{\cdot\cdot}]$ 이므로,

$$\sigma \propto n \propto P_{O_2}^{-1/6} / [\text{Al}'_{\text{Ti}}]^{1/2}$$

으로 표시될 수 있으므로 Al불순물의 농도가 증가함에 따라 전기전도도는 감소하는 것을 알 수 있다.

5. 결 론

Rutile다결정 및 단결정에서 산소분압($10^{-10} \sim 1$ atm)과 온도($970 \sim 1270^\circ\text{C}$)변화에 대한 전기전도도를 측정하여 TiO_{2-x} 에서 주된 결함 형태와 결함의 이온화상태를 조사하였는데 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 측정된 산소분압 및 온도 영역에서 rutile결정은 n형 반도체성을 나타내었는데 산소분압의 지수 m 값은 낮은분압의 범위에서 $-1/5 \sim -1/6$ 으로 rutile에서 생성 되는 주결함형태는 산소 빈자리 ($\text{V}_i^{\cdot\cdot}$)와 침입형 티타늄이온 ($\text{Ti}_{i}^{\cdot\cdot\cdot}$)으로 1170°C 이상에서는 m 값이 $-1/5$ 로 4가로 하전된 침입형 티타늄이온이 주된 결함이었으며 낮은 분압에서 1070°C 이하의 온도에서는 m 값이 $-1/6$ 로 2가로 하전된 산소빈자리가 주된 결함이었다.

2) 1차원 이상의 결함(shear plane)이 생성되는 Magneli상 근처의 낮은 분압대에서는 전기전도도가 급격히 증가하였으며 평형상태에 도달되지 않음을 확인 하였다.

3) 높은 산소 분압에서는 불순물에 의해 형성된 산소 빈자리 때문에 aliovalent 불순물의 농도가 증가할수록 rutile의 저항도 증가하였다.

참 고 문 헌

1. R.N. Blumenthal, J. Baukus and W. M. Hirthe, "Studies of the Defect Structure of Nonstoichiometric Rutile," *J. Electrochem. Soc.* **114**, 172 (1967)
2. P. Kofstad, "Thermogravimetric Studies of the Defect Structure of Rutile," *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 1579 (1962)
3. M.F. Yan and W.W. Rhodes, "Effects of Cation Contaminants in Conductive TiO_2 Ceramics," *J. Appl. Phys.* **53**, 8809 (1982)
4. R.T. Dirstine and C.J. Rosa, "Defect Structure and Related Thermodynamic Properties of Nonstoichiometric Rutile and Nb_2O_5 Doped Rutile," *Z. Metallkunde*, **70**, 322 (1979)
5. R.T. Dirstine and C.J. Rosa, "Defect Structure and Related Thermodynamic Properties of Nonstoichiometric Rutile and Nb_2O_5 Doped Rutile," *Z. Metallkunde*, **70**, 372 (1979)
6. K. Hoshino, N.L. Peterson and C.L. Wiley, "Diffusion and Point Defect in TiO_{2-x} ," *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, 1397 (1985)
7. J. Sasaki, N.L. Peterson and K. Hoshino, "Tracer Impurity Diffusion in Single-Crystal Rutile," *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, 1267 (1985)
8. J.R. Akse and H.B. Whitehurst, "Diffusion of Titanium in Slightly Reduced Rutile," *J. Phys. Chem. Solids*, **39**, 457 (1978)
9. R. Haul and G. Duembgen, "Sauerstoff-Selbstdiffusion in Rutilkristallen," *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 1 (1965)
10. D.J. Derry, D.G. Lees and J.M. Calvert, "A Study of Oxygen Self-Diffusion in the C-Direction of Rutile Using a Nuclear Technique," *J. Phys. Chem. Solids*, **42**, 57 (1981)
11. 김명호, 박주석, 변재동, "rutile 단결정에서 산소 의 확산과 점결함" 한국요업학회지, **28**, 989(1991)
12. M.H. Kim, B. Jin, U. PAIK, C. Lee, J. Yoon and H. Sockel "Diffusion Mechanism of Oxygen in Single Crystal TiO_2 using SMS" The Fifteenth Japan Symp. on Thermophysical Properties, 267(1994)
13. J.F. Marucco, J. Gautron and P. Lemasson, "Thermogravimetric and Electrical Study of Nonstoichiometric Titanium Dioxide TiO_{2-x} ," *J. Phys. Chem. Solids*, **42**, 363 (1981)
14. J.F. Baumard, D. Panis and A.M. Anthony, "A Study of Ti-O System between Ti_3O_5 and TiO_2 at High Temperature by Means of Electrical Resistivity," *J. Solid State Chem.* **20**, 43 (1977)
15. K.H. Kim, E.J. Oh and J.S. Choi, "Electrical Conductivity of Hydrogen Reduced Titanium Dioxide(Rutile)," *J. Phys. Chem. Solids*, **45**, 1265 (1984)
16. T.Y. Tien, Ceramic Bulletin, 54,280 (1975).
17. E.F. Gibbons,SAE Meeting, Mich. (1975)
18. I. Barin and O. Knacke, "Thermochemical Properties of Inorganic Substances," Springer-Verlag, Berlin, 1977