

반도성 rutile의 전기적 성질 및 점결함 형태

백 승 봉 · 김 명 호

창원대학교 세라믹공학과

Electrical Properties and Point Defect Types of Semiconducting Rutile

Seung-Bong Baek and Myong-Ho Kim

Department of Ceramics Engineering, Changwon National University, Changwon, Kyungnam 641-773

(1998년 7월 8일 받음, 1998년 8월 19일 최종수정본 받음)

초 록 순수한 Rutile에서 점결함의 형태와 전기적 특성을 연구하기 위해 $1 \sim 10^{-23}$ atm의 산소분압 범위 및 $700 \sim 1300^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 전기전도도를 측정하였다. 전기전도도의 산소분압 의존성 ($\log\sigma/\log P_{\text{O}_2}$) 으로부터 산소분압 및 온도 변화에 따라 다음과 같은 지배적인 결함들을 제안한다.

1) $\text{Ti}_x\text{O}_{2x-1}$, 2) 침입형 Ti 이온, 3) 2가로 하전된 산소빈자리, 4) 불순물에 의해 형성된 2가로 하전된 산소빈자리, 5) n-p 전이 및 p형 전도

또한, 고유범위의 실험결과로부터 계산한 Ti^{3+} 와 V_O 의 결함형성 엔탈피는 각각, 10.2eV와 4.92eV였다.

Abstract The electrical conductivity of undoped rutile was measured in the oxygen partial pressure range of $1 \sim 10^{-23}$ atm and temperature range of $700 \sim 1300^\circ\text{C}$ to investigate the defect types and the electrical properties.

The data ($\log\sigma/\log P_{\text{O}_2}$) were divided into the five regions. Therefore the five dominant defect types such as $\text{Ti}_x\text{O}_{2x-1}$, Ti^{3+} , V_O , V_O due to impurity, and n-p transition or p-type conduction with the P_{O_2} and the temperature were proposed.

The formation enthalpies calculated from these experimental results were found to be 10.2eV for Ti^{3+} , and 4.92eV for V_O in intrinsic range.

1. 서 론

TiO_2 는 천연적으로 rutile, anatase, brookite의 세 가지 형태로 존재하고, 그 중 rutile은 상온에서 용융점까지 전 온도 영역에서 가장 안정한 결정 구조를 가진다.

공업적 응용분야로는 capacitor 및 후막 저항체, 반도체 전극^{1,2)}과 가스센서^{3~6)} 이외에도 소결체에서 첨가제^{7,8)}로서의 영향에 대한 연구와 광촉매 (photocatalyst) 현상을 이용하여 공해물질과 악취 등의 유해물질을 분해하는 연구^{9~11)} 등이 진행되고 있는 재료이다. 이와 같이 광범위하게 이용되는 TiO_2 는 고온에서 산소가 부족한 상태가 되고, 산소분압 (P_{O_2})이 낮을 경우에도 산소이온이 TiO_2 에서 빠져나와 산소 빈자리 (oxygen vacancy) 또는 침입형 티타늄 (titanium interstitial)을 형성하여 비화학양론적인 TiO_{2-x} 가 된다.

고온에서 발생하는 TiO_2 의 점결함 형태, 결함 농도 및 이온의 확산 속도와 전기 전도 기구를 규명하기 위해 확산,^{12~15)} thermogravimetry,^{16~20)} EPR^{21,22)} 및 전기전도도 (σ)^{23~28)}를 측정하는 등의 방법으로 수많은 연구가 진행되었다. 이러한 실험방법에 의해 $\sigma, x \propto P_{\text{O}_2}^{-1/m}$ 의 관계를 측정하여 m값에 따라 결함 형태를 제안하였다. 그러나 이 m값은 연구자들 간에 차이가 있어 아직도 제안된 결함형태에 있어서 논란이 되고있다. Forland²⁰⁾은 온도에 따라 934°C 에서 m

=6 및 7을, 1194°C 에서 6.0을 나타낸다고 하였고, Picard 등²⁹⁾은 화학양론으로부터의 이탈정도 (TiO_{2-x} 에서 x)가 작을 경우엔 V_O 이고, 이탈 정도가 많을 경우엔 Ti^{3+} 나 Ti^{2+} 를 나타낸다고 보고하였다. Marucco 등¹⁶⁾의 연구는 산소빈자리가 낮은 온도에서 지배적이고, 고온에서 Ti-interstitial이 지배적이라고 주장하였다. 또한, Kofstad¹⁸⁾은 결함구조가 2가로 하전된 산소빈자리와 3가나 4가의 유효전하를 갖는 침입형 Ti 이온이 동시에 구성된다고 제안하는 등 연구자간에 논란이 되고 있다. 따라서, TiO_2 의 점결함 및 전도기구의 규명은 결함형태에 관한 논란을 종식시키는 기초과학적인 측면 이외에도 전기적 성질을 알기 위해서는 이 산화물 내에 존재하는 결함들을 규명하는 것이 필수적이다.

지금까지 보고된 거의 모든 연구결과에서 순수한 rutile의 전기전도도는 n형 영역으로 제한되었으나, 본 연구에서는 P_{O_2} 에 따른 전기전도도를 측정하여 n형 영역뿐만 아니라, n-p 전이 및 p형 영역을 모두 포함하는 고온에서 TiO_{2-x} 의 반도성 특성과 그에 따른 결함 형태를 규명하고자 한다.

2. 이 론

2-1. TiO_2 의 결함 형태와 전기전도도의 관계

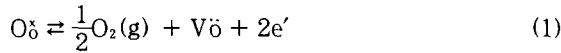
TiO_2 는 쉽게 환원되며 Ti : O의 비율이 1 : 2 이하의 비

화학양론적인 결정상 (TiO_{2-x}) 이 만들어지고 결함이 생성되는데, 이러한 결함에는 두 가지 종류가 있다.

2-1-1. 산소빈자리 모델

산소빈자리는 normal site에 있는 산소원자가 가스상태로 결정을 빠져나감으로써 생성되는데 Kröger-Vink 표기법³⁰⁾에 의하면 이러한 반응의 결함 생성식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

두 개의 전자를 포획 (trap) 하고 있는 중성의 산소빈자리는 열적인 에너지를 받아 여기 (excited) 되어 전기전도에 기여하는 전자를 제공하고 2개로 하전된다.



여기서, e'는 준 자유전자 (quasi-free electron) 이고, 질량작용 법칙을 고려하면,

$$K_1 = [V_{\text{O}}]n^2 Po_2^{1/2} \quad (2)$$

여기서, K₁은 식 (1)의 평형상수 (equilibrium constant) 이고, n은 전자의 농도, [V_O]는 2개로 이온화된 산소빈자리의 농도를 의미한다.

전기중성도 조건 (electroneutrality condition)에 의하면, n = 2[V_O]이므로,

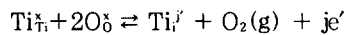
$$\sigma = ne\mu = (2K_1)^{1/3} Po_2^{-1/6}e\mu \quad (3)$$

따라서, 2개로 하전된 산소빈자리 (V_O)가 지배적인 결함일 때, 전도도 σ는 Po₂^{-1/6}에 비례한다.

이와 같이 산소빈자리의 이온화에 의하여 전자가 발생하는 산소부족형 산화물에서는 주변 Po₂에 따라 전자 농도가 Po₂^{-1/4}에서 Po₂^{-1/6}까지 변한다. 그러나, 보통 고온에서는 2개로 하전된 산소빈자리 (V_O)가 중성 (V_O[•])이나 1개로 하전된 산소빈자리 (V_O['])보다 지배적이다.

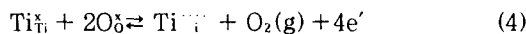
2-1-2. 침입형 titanium 모델

산소가 부족한 TiO₂에서는 Ti_i의 형태로 산소 부족을 표현할 수 있다.



여기서, Ti_{Ti}와 O_O는 각각 Ti 자리에 있는 Ti, 산소자리에 있는 산소이다. j는 1, 2, 3, 4를 나타낼 수 있지만, 실제 1가 및 2가의 Ti-interstitial은 열역학적으로 대단히 불안정하기 때문에 3가 및 4가 Ti-interstitial의 농도에 비해 무시될 수 있다.

j=4일 경우를 결함 반응식으로 나타내면,



위 식을 질량작용 법칙 (mass action law)을 적용하면,

$$K_4 = [Ti_{\text{Ti}}^{4+}]n^4 Po_2 \quad (5)$$

여기서, K₄는 식 (4)의 반응 평형 상수이고, 전기적 중성조건을 고려하면,

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

이므로,

$$n = (4K_4)^{1/5} Po_2^{-1/5} \\ \sigma \propto n \propto Po_2^{-1/5} \quad (6)$$

Ti-interstitial이 주된 결함일 경우, 전기전도도는 일반적으로 Po₂^{-1/(n+1)}에 비례하게 되는데 Po₂의 지수 n은 titanium의 원자와 일치한다.

앞서 언급한 산소빈자리와 Ti-interstitial과 관련된 결함 형태와 전도도의 관계를 표 1에 간략히 나타내었다.

Table 1. Reciprocal values of Po₂ exponent in the relations σ ∝ Po₂^{±1/m} and related conductivity type.

| m | Predominant defects | Conductivity type |
|---|--|-------------------|
| 6 | V _O , e' | n |
| 4 | V _O , e' | n |
| 5 | Ti _{Ti} ³⁺ , e' | n |
| 4 | Ti _{Ti} ⁴⁺ , e' | n |
| 4 | A', V _O | n and p |
| 4 | V _{Ti} ³⁺ , V _O | n and p |
| ∞ | A', h' | p |
| 5 | V _{Ti} ⁴⁺ , h' | p |
| 4 | V _O , A' | n |

2-2. 결함 형성 엔탈피의 계산

2-2-1 V_O의 형성 엔탈피

2개로 이온화된 산소빈자리 (V_O)의 형성은 normal lattice site에서 가스상태로 산소가 빠져나가면서 전도도에 기여하는 두 개의 전자, e'를 형성하는 식 (1)의 결함반응식에 의해 다음과 같이

$$K_1 = Po_2^{1/2} \frac{n^2}{2} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)$$

나타낼 수 있다. 그러므로,

$$\sigma = ne\mu \\ = 2^{1/3} Po_2^{-1/6} \exp\left(\frac{\Delta S_f}{3k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{3kT}\right) e\mu \quad (7)$$

여기서, ΔH_f와 ΔS_f는 위 결함 반응식과 관련된 엔탈피와 엔트로피 변화를 나타내고, e와 μ는 각각 전자의 전하량과 전도전자의 이동도 (mobility)를 나타낸다. 이 이동도가 일정한 온도에서 산소빈자리의 농도에 무관하다면, 식 (1)의 반응에 필요한 엔탈피 ΔH_f의 크기는 식 (7)에서 유도된 것과 같이 Arrhenius plot (logσ-log1/T)에서 구할 수 있다.

2-2-2. Ti_{Ti}⁴⁺의 형성 엔탈피

고온 및 낮은 Po₂에서 4개로 이온화된 Ti-interstitial의 형성으로 다음과 같이 산소 가스와 4개의 전자가 전도도에 기여하는 반응식으로 식 (4)에 의해 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_4 = [Ti_{\text{Ti}}^{4+}]n^4 Po_2 = \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)$$

$$\sigma = ne\mu$$

$$= 4^{1/5} P_{O_2}^{-1/5} \exp\left(\frac{\Delta S_f}{5k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{5kT}\right) e\mu \quad (8)$$

따라서, $\log \sigma - 1000/T$ 의 관계를 나타내는 Arrhenius plots의 기울기에서 Ti^{3+} 의 형성 엔탈피를 구할 수 있다.

3. 실험 방법

순수한 TiO_2 를 소수 넷째 자리까지 평량하여 2.5wt% PVA를 첨가하여 MC-Nylon jar에서 ZrO_2 ball을 사용하여 습식으로 혼합하여 건조한 후, 2000kgf/cm²의 압력으로 2mm×20mm×8mm의 rectangular bar 형태로 성형하여 대기 중의 1400℃에서 10시간 동안 소결한 후 로냉 하였다. 소성된 시편의 표면을 연마하여 백금 paste (Engelhard #6082)를 도포하여 1000℃에서 10분간 전극처리를 행하였다.

높은 P_{O_2} 에서는 고순도 O_2 (순도, 99.999%) 및 Ar(순도, 99.999%)를 사용하였으며 이 두 가스의 혼합비로 P_{O_2} 를 결정하였다. 낮은 P_{O_2} 는 H_2 (99.999%)가스와 Ar(99.999%)가스의 H_2O-H_2 혼합기체³¹⁾를 이용하였다. Ca 안정화 ZrO_2 (CSZ)는 tube 형태로 되어 있으며, 안쪽은 대기와 접하도록 하고 바깥쪽은 알고자 하는 가스와 접하도록 하여, tube 내부와 외부의 P_{O_2} 차이에 의해 발생하는 기전력³²⁾을 측정하여 H_2 -Ar 혼합기체의 낮은 P_{O_2} 를 설정하였다.

전기전도도는 H_2 -Ar 및 O_2 -Ar의 혼합 가스의 비를 달리하여 P_{O_2} 를 변화시키면서 50 및 100℃ 간격으로 700℃~1300℃의 온도 범위에서 저항을 측정(HP34420A)하여 전도도로 환산하였다.

그림 1에 온도와 P_{O_2} 변화에 따른 전기전도도를 측정할 장치를 나타내었다.

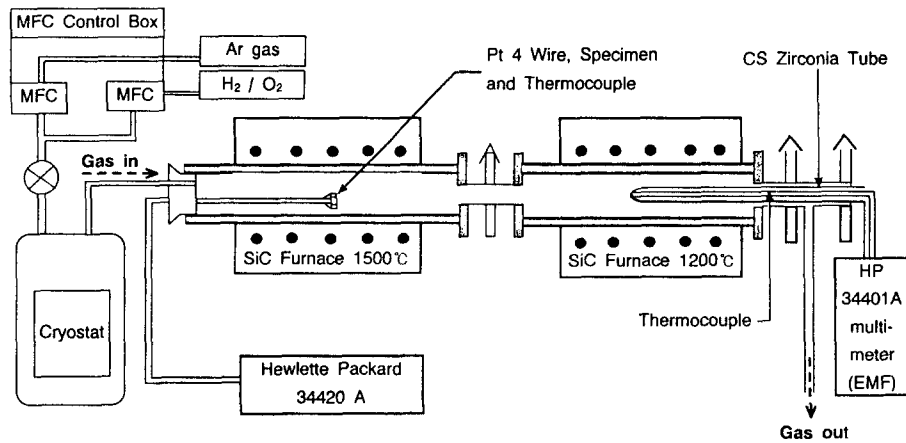


Fig. 1. Apparatus for studying the electrical conductivity in low oxygen partial pressure.

4. 결과 및 고찰

4-1. 도핑하지 않은 Rutile에서의 결합 모델

TiO_2 는 산소부족형 산화물로서 화학양론에서의 이탈은 산소빈자리나 침입형 Ti와 관련된 것으로 간주된다. 전기전도도의 P_{O_2} 의존성 ($\log \sigma / \log P_{O_2}$)은 그림 2에서처럼, P_{O_2} 가 증가함에 따라 -1/5, -1/6, -1/4 및 1/4의 의존성을 보이는데, 이것은 지배적인 결합형태가 온도 및 P_{O_2} 에 따라 변화한다는 연구결과^{14~16), 23), 27, 28)}와 잘 일치한다.

4-1-1. Region I

극단적으로 환원된 P_{O_2} 에서 전기전도도의 변화 ($\log \sigma / \log P_{O_2}$)가 -1/4~-1/6에서 이탈하여 급격히 증가하는 전기전도 특성을 나타내었다.

화학양론에서의 이탈이 큰 경우 (Ti_nO_{2n-1} 에서 $n < 10$), rutile에서 비화학양론 불규칙을 설명하는 데에는 불규칙 점결합 모델이 적당하지 않다.²⁸⁾ 이와 같은 전도 현상은 Magneli phase (Ti_nO_{2n-1})에서는 열적 평형상태에서 형성되는 점결합의 농도는 감소되고, 1차원 이상의 결합인 CS (crystallographic shear) plane^{33~35)}이 형성되기 때문에 환원된 rutile에서 안정한 결합 중의 하나가 CSP라고 사료된다.

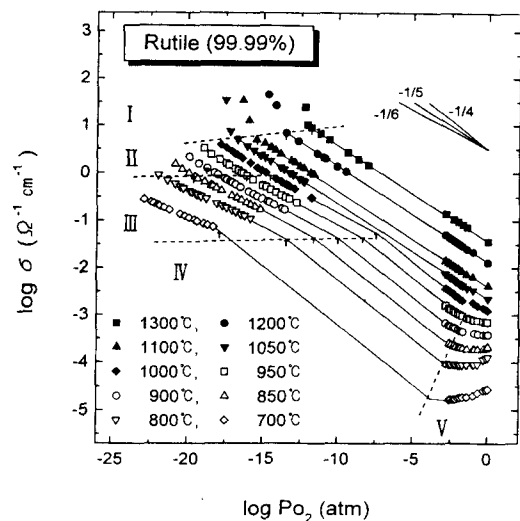


Fig. 2. Oxygen partial pressure dependence of the electrical conductivity of undoped rutile at various temperatures.

Magneli phase는 열처리와 환원분위기로 형성되는데, 이러한 경우 산소빈자리를 제거하기 위해서 octahedral layer의 sliding에 의해서 rutile의 결정구조가 변화하여 형성된다. 이러한 shearing process는 전자의 비국소화

(delocalization)를 쉽게 하여 전하운반자의 이동도를 증가³⁶⁾시킨다. 이와 같은 현상은 rutile 단결정의 산소확산 실험결과^{14, 15)}에서 Magneli phase 형성 인접 Po_2 에서 확산계수의 급격한 감소를 보여주고 있다.

4-1-2. Region II

주어진 온도에서 $\sigma \propto \text{Po}_2^{-1/5}$ 의 관계가 성립되는 식(4)와 같은 평형상태가 이루어지는 Ti^{3+} 이 존재하는 영역으로 전도도와 Po_2 의 관계를 식(6)으로 나타낼 수 있다. 많은 연구 결과^{14~16), 22, 27)}들이 일정온도 이상에서 rutile의 지배적인 결합이 Ti^{3+} 로 보고되었지만, 비교적 고온에서 나타나는 이 결합은 실험조건 특히, 온도에 따라 나타나지 않을 수도 있을 것으로 보인다.

850~1000°C의 온도범위에서 온도가 증가할수록 이 영역에 포함되는 Po_2 범위가 넓어지고, 1050°C 이상의 온도에서는 측정된 모든 Po_2 범위가 이 영역에 포함되고 있음을 그림 2에서 볼 수 있다.

4-1-3. Region III

이 영역에서 전도도와 Po_2 의 기울기는 $-1/6$ 으로 식(1)와 같은 결합 반응식에 의해 V_O 를 나타낸다. 이 영역에 포함되는 온도와 Po_2 범위는 연구결과^{14~16), 22), 26~28)}에 따라 차이를 보이지만, 이 영역이 Ti^{3+} 가 나타나기 전의 낮은 온도와 높은 Po_2 에서 지배적인 결합이라는 것이 일반적인 결론으로 보여진다. 본 연구의 결과에서도 이 영역은 Ti^{3+} 가 나타나기 전의 700~1000°C의 온도범위에서 나타났고, 온도가 낮아질수록 더 넓은 Po_2 범위를 차지하였다.

700°C에서는 $-1/6$ 의 기울기에서 벗어나 $-1/7.6$ 의 관계를 나타내는 것이 Ti^{4+} 의 이온반경(0.64 Å)과 비슷한 Al과 같은 3가 불순물의 영향으로 사료된다. Forland²⁰⁾ 또한, 이러한 현상을 934~1051°C의 온도범위에서 관찰하였다. 그는 높은 Po_2 에서 표면의 산소 흡착과 결합들의 상호 작용보다는, 오히려 미량 첨가된 불순물의 영향 때문인 것으로 예상해 볼 수 있다고 결론을 내렸다.

또한, 매우 낮은 Po_2 에서 나타나는 이 영역에서는 점결합의 회합에 의한 cluster와 상대적으로 저온이기 때문에 m 값이 $-1/4$ 에서 $-1/6$ 으로 변화하는 전이영역이 넓어졌다고 생각해 볼 수 있지만, 본 연구결과를 설명할 수는 없다. 따라서, 상대적으로 저온에서 나타나는 m 값이 6에서 이탈하는 것은 불순물의 영향을 고려하는 것이 타당할 것으로 사료된다.

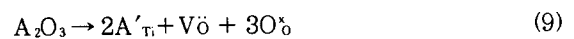
4-1-4. Region IV

$\log \sigma / \log \text{Po}_2$ 의 기울기가 $-1/4$ 을 나타내는 산소분압 영역은 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 혼합가스에 의해 설정될 수 없으므로 본 연구에서는 측정할 수는 없었지만, 낮은 Po_2 및 높은 Po_2 에서의 전도도 변화로 유추하여 이 영역을 얻을 수 있었다.

Po_2 와 전도도의 이러한 관계는 많은 연구자들^{37, 38)}이 Ti^{3+} 의 존재와 관련지어 설명하지만, 최근에 Marucco 등¹⁵⁾과 Balachandran 등²⁸⁾은 Po_2 에 대한 전도도의 $-1/4$ 의존성을 Al^{3+} , Cr^{3+} 및 Fe^{3+} 와 같은 불순물의 존재로 설명하였고, TiO_2 단결정의 산소추적자 확산실험결과^{14, 23)}에서도 불순물에 의해 비고유확산(extrinsic diffusion)의 성

질을 나타내는 영역이 나타났다. 또한, SrTiO_3 ^{39~41)} 및 BaTiO_3 ^{42, 43)}의 연구 결과에서도 알려지지 않은 엑셉터 불순물이 도너 원소의 농도 보다 더 많아 전기전도에 영향을 주는 것으로 보고하였다.

도핑하지 않은 rutile의 전기전도에 불순물이 영향을 주는 것은 확실한 것으로 보여지나, 불순물의 존재에 의해 형성되는 산소빈자리는 연구자들에 따라 V_O 및 V_O' 를 제안하고 있다. Marucco 등¹⁵⁾은 3가 불순물에 의해 V_O 로 하전된다고 주장하였다. 이러한 형태의 산소빈자리는 rutile에서 뿐만 아니라, Moss 등⁴¹⁾이 SrTiO_3 에서 연구한 결과에서도 V_O 의 결합으로 보고하였다. V_O 는 먼저, 3가 불순물에 의해 V_O 를 형성하고,



이 산소빈자리가 이온화되어 V_O 로 된다. 그러나, 이 영역에서 V_O' 가 V_O 로 이온화하기에는 전자의 농도가 부족하므로, Balachandran 등²⁸⁾이 제안한 식(9)에 의한 V_O 가 이 영역에서 지배적인 결합일 것으로 사료된다. SrTiO_3 ^{39, 40)} 및 BaTiO_3 ^{42, 43)} 등의 연구결과에서도 엑셉터 불순물에 의해 V_O 가 형성된다고 보고하였다. 불순물에 의한 V_O 가 지배적일 경우, 전자의 농도와 Po_2 의 관계는 식(9)의 전기적 중성조건과 식(2)를 이용하여 구할 수 있다.

$$n = 2^{1/2} K_1^{1/2} [\text{A}'_{\text{Ti}}]^{-1/2} \text{Po}_2^{-1/4} \quad (10)$$

또한, 이 영역에서의 전기전도에 영향을 주는 불순물이 region III의 상대적으로 저온에서 나타나는 m 값의 -6 으로부터의 이탈과 관련이 있는 것으로 보여진다.

4-1-5. Region V

이 영역은 전기전도도가 최소가 되는 Po_2 즉, n-p 전이점에서 1atm 사이의 Po_2 에서 나타나는 p형 전도나 산소 과잉 전도도²⁸⁾를 의미한다. n-p 전이가 일어나는 Po_2 는 950°C에서 700°C로 온도가 감소할수록 더 낮은 Po_2 로 이동하였다.

n-p 전이점은 전도도가 최소가 되는 Po_2 와 일치하며, 이것은 전하운반자인 전자와 홀의 농도 및 이동도가 같기²⁷⁾ 때문이다. 이 영역에서는 아래의 몇 가지 결합모델을 고려해 볼 수 있다. Nowotny 등²⁷⁾과 Baumard 등⁴⁴⁾은 이 영역에서 Ti vacancy와 같은 Schottky-type defects의 형성을 고려하였다. 그러나, Region IV에서의 불순물이 이 영역의 전기적 성질에 영향을 줄 것이고, 1000°C 이상의 1atm 근처의 높은 Po_2 에서 n-p 전이 및 p형 전도 영역이 나타나지 않는 것으로 보아 위의 결합 모델에 의한 결합의 농도보다는 extrinsic defect model에 의한 결합의 농도가 지배적일 것으로 보인다. 이와 같은 extrinsic model에 대해 Balachandran 등²⁸⁾은 n-p 전이 Po_2 이상에서의 p형 전도 특성이 불순물과 관련된 산소빈자리와 산소의 회합에 의한 p형 전도로 페로브스카이트 산화물(perovskite oxides)^{39~43)}에서도 나타났다고 보고하였다. Carpentier 등⁴⁴⁾은 electrical complex impedance spectroscopy 방법으로 p형 전도를 나타내는 변형된 반원을 순수한 rutile의 경우

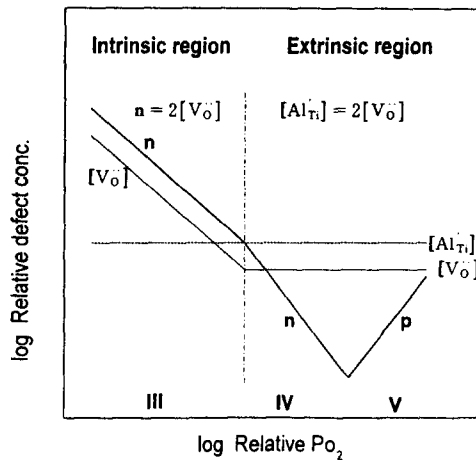
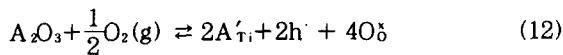


Fig. 3. Kröger-Vink diagram according to low valent cation impurity(Al) in TiO₂.

에는 잔류불순물에 의해 화학양론 근처 (1atm) 에서, Cr을 도핑하였을 경우에는 10⁻⁵atm 이상의 Po₂ 범위에서 관찰하였다. Nowotny 등²⁷⁾ 또한, p형 전도에 대한 전도 특성은 Al, Cr 및 Fe와 같은 acceptor impurity 뿐만 아니라, 다음의 Schottky-type defect를 고려하였다.

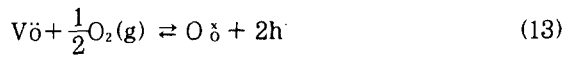


또한, Tani 등⁴⁵⁾ 은 높은 Po₂ 하에서 아래와 같은 홀 (electron hole) 에 의한 전하보상을 제안하였다.



그러나, 이러한 결합반응에서 hole 농도의 Po₂ 의존성은 그림 3에서 acceptor의 첨가량이 증가할수록 hole에 의한 전도는 증가하고, electron에 의한 전도는 감소하게 됨을 설명할 수 없다.

따라서, 이 영역에서의 Po₂에 대한 전기전도도 변화를 설명할 수 있는 결합 반응은 식(9)와 같이 불순물에 의한 산소빈자리가 형성되어, 산소의 결합에 의해 불순물에 의한 산소빈자리를 채우는 아래 결합반응으로 설명할 수 있고,



hole의 농도는 다음과 같다.

$$p \propto [Vö]^{1/2} Po_2^{1/4} \quad (14)$$

위의 관계식에 의하면, acceptor impurity의 양이 증가할수록 p-type 영역의 hole에 의한 전도는 증가한다. 실제로, 위의 관계식으로 rutile에 Cr을 도핑한 연구결과,^{45, 46)} Al₂O₃ substrate에 TiO₂를 CVD방법으로 증착하여 전기전도도를 측정한 연구결과⁴⁷⁾ 및 BaTiO₃⁴³⁾에서 acceptor를 도핑한 연구결과들을 설명할 수 있다.

따라서, 이 영역에서 전도도와 Po₂의 관계를 정량적으로 해석하기엔 어려움이 있지만, p-type의 전도가 나타나는

것으로 보아 불순물에 의한 산소빈자리가 산소가스에 의해 채워지는 식(13)의 결합반응이 지배적일 것으로 사료된다.

4-2. 결합형성 엔탈피

4-2-1. Interstitial titanium

Ti_{ii}'의 결합형성 엔탈피(ΔH_f)는 일정한 Po₂에서 식(8)에 의해 Arrhenius plot(logσ-log1/T)에서 얻어지는 직선의 기울기로부터 구할 수 있다. Po₂가 10⁻¹³, 10⁻¹⁵ 및 10^{-11.65}atm에서, 식(4)의 평형상태가 적용되는 II영역에서의 Arrhenius plot을 그림 4에 나타내었다. 이 영역에서 계산된 Ti_{ii}'의 결합형성 엔탈피(ΔH_f)는 10.2eV로 Marucco¹⁶⁾의 10.1eV와 거의 일치하고, Baumard⁴³⁾의 10.67eV 및 전기전도도를 측정된 Blumenthal^{24, 25)}의 10.67-10.8eV와 유사한 값을 얻었다.

4-2-2. Oxygen vacancy

식(1)의 결합 평형상태가 적용되는 III영역에서도 결합형성 엔탈피(ΔH_f)를 식(7)을 이용하여 구할 수 있다. 이 영역에서 Arrhenius plot의 기울기는 Po₂를 10^{-14.5} 및

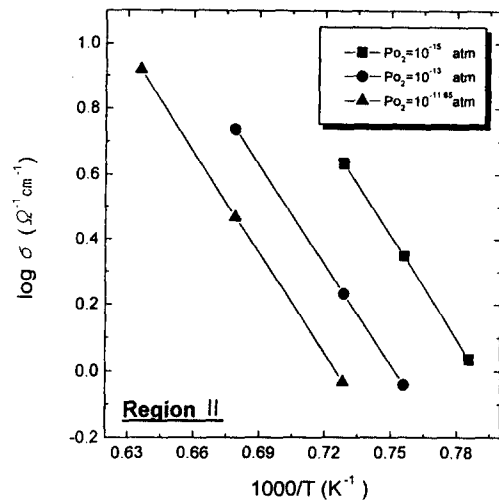


Fig. 4. Effect of temperature on electrical conductivity of undoped rutile under various oxygen partial pressures at the Region II.

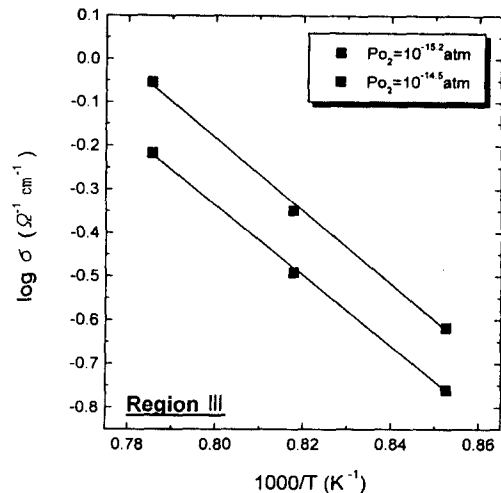


Fig. 5. Effect of temperature on electrical conductivity of undoped rutile under various oxygen partial pressures at the Region III.

10^{-15} atm에서 구하였다(그림 5 참고). V_0 의 결합형성 엔탈피는 4.9eV로 rutile 단결정에서 산소 동위 원소 ^{18}O 를 추적자로 사용한 연구결과¹⁵⁾와 thermogravimetry와 전기 전도도를 측정한 Marucco¹⁶⁾의 실험값과 일치하였다.

5. 결 론

Rutile에서 점결합의 성질과 전기적 특성을 연구하기 위해서, 1400°C에서 10시간 소결한 시편을 $1 \sim 10^{-23}$ atm의 PO_2 범위 및 700~1300°C의 온도 범위에서 전기전도도를 측정하였다.

고온 및 낮은 PO_2 에서는 확장결합에 의한 magneli phase (Ti_nO_{2n-1})가 형성되었다. 전기전도도의 PO_2 의존성 ($\log\sigma/\log PO_2$)을 $\sigma \propto PO_2^{-1/m}$ 으로 표현하면, 1050°C 이상에서는 측정할 수 있는 모든 PO_2 범위에서 $m=5$ 인 Ti^{3+} 이 지배적인 점결합되었다. 700~1000°C의 온도 범위에서는 $m=6$ 인 V_0 가 낮은 PO_2 에서 먼저 나타나고, PO_2 가 증가함에 따라, Al과 같은 3가 불순물에 의한 영향으로 $m=4$ 인 2가로 이온화된 산소빈자리 V_0 가 지배적인 점결합이 되었다. 또한, 950°C이하의 온도와 10^{-3} atm이하의 PO_2 에서 n-p전이 및 p형 전도 영역이 나타났고, 이 온도 범위에서 온도가 감소할수록, 전기전도도의 최소점은 더 낮은 PO_2 로 이동하였다. 이러한 p형 전도는 Ti^{4+} 와 이온반경이 비슷한 Al과 같은 3가 불순물의 존재로 인해 산소빈자리가 형성되고, 이 산소빈자리가 산소가스와의 회합에 의한 것으로 사료된다. 또한, 실험결과로부터 계산한 Ti^{3+} 와 V_0 의 결합형성 엔탈피는 각각, 10.2eV와 4.92eV였다.

참 고 문 헌

1. A. Zaban, A. Meier, and A. Gregg, "Electrical potential distribution and short-range screening in nanoporous TiO_2 electrodes", *J. Phys. Chem. B*, **101**, 7985-90 (1997)
2. T. Watanabe, A. Fujishima, and K. Honda, "Photoelectrochemical reactions at $SrTiO_3$ single crystal electrode", *B. Chem. Soc. Jap.*, **49** (2), 353-8 (1976)
3. T.Y. Tien, H.L. Stadler, E.F. Gibbons and P.J. Zacmanidis, " TiO_2 as an Air-to-Fuel Ratio sensor for automobile exhausts", *Ceramic Bulletin*, **54** (3), 280-2 (1975)
4. G. Gusmano, G. Montesperelli, P. Nunziante, E. Traversa, A. Montenero, M. Braghini, G. Mattogno, and A. Bearzotti, "Humidity-Sensitive properties of Titania films prepared using the sol-gel process", *J. Ceram. Soc. Jap.*, **101** (10), 1095-100 (1993)
5. S.P. Lee, J.Y. Cha, Y.K. Yoon, and S.J. Kim, "FET humidity sensors based on titanium oxide film", *Proceeding of the 5th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*, 1066-69 (1997)
6. V. Matko and D. Donalgić, "Sensor for high-air-humidity measurement using an open capacitor", *Proceeding of the 5th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*, 1047-49 (1997)
7. N. Nadaud, D.Y. Kim, and P. Boch, "Titania as a sintering additive in indium oxide ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** (5), 1208-12 (1997)
8. S.H. Hong and G.L. Messing, "Mullite transformation kinetics in P_2O_5 , TiO_2 and B_2O_3 doped Aluminosilicate gels", *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** (6), 1551-59 (1997)
9. T. Kasuga, M. Hiramatsu, M. Hirano, A. Hoson, and K. Oyamada, "Preparation of TiO_2 -based powders with photocatalytic activities", *J. Mater. Res.*, **12** (3), 607-9 (1997)
10. P.E. de Jongh and D. Vanmaekelbergh, "Investigation of the electric transport properties of nanocrystalline particulate TiO_2 electrodes by intensity-modulated photocurrent spectroscopy", *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2716-22 (1997)
11. Y. Nakato, H. Akanuma, Y. Magari, J.I. Yae, and H. Mori, "Photoluminescence from a bulk defect near the surface of n- TiO_2 (rutile) electrode in relation to an intermediate of photooxidation reaction of water", *J. Phys. Chem. B*, **101**, 4934-39 (1997)
12. J.R. Akse and H.B. Whitehurst, "Diffusion of titanium in slightly reduced rutile", *J. Phys. Chem. Solids*, **39**, 457-65 (1978)
13. K. Hoshino, N.L. Peterson, and C.L. Wiley, "Diffusion and point defects in TiO_{2-x} ", *J. Phys. Chem. Solids*, **46** (12), 1397-411 (1985)
14. 김명호, "Rutile 단결정에서 산소의 확산과 점결합", *한국요업학회지*, **28** (2), 989-95 (1991)
15. M.H. Kim, S.B. Baek, U. Paik, S. Nahm, and J.D. Byun, "Electrical conductivity and oxygen diffusion in nonstoichiometric TiO_{2-x} ", *J. Kor. Phys. Soc.*, **32**, S1127-30 (1997)
16. J.F. Marucco, J. Gautron, and P. Lemasson, "Thermogravimetric and electrical study of nonstoichiometric titanium dioxide TiO_{2-x} between 800 and 1100°C", *J. Phys. Solids*, **42**, 363-7 (1981)
17. J. Gautron, J.F. Marucco, and P. Lemasson, "Reduction and doping of semiconducting rutile (TiO_2)", *Mat. Res. Bull.*, **16**, 575-80 (1981)
18. P. Kofstad, "Thermogravimetric studies of the defect structure of rutile (TiO_2)", *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 1579-86 (1962)
19. 여철현, 김대욱, 최재시, "산화티탄의 비화학양론에 관한 연구", *대한화학학회지*, **20** (5), 323-32 (1976)

20. K.S. Forland, "The defect structure of rutile", *Acta Chem. Scand.*, **18** (5), 1267-75 (1964)
21. P.H. Zimmermann, "Temperature dependence of the EPR spectra of Niobium-doped TiO_2 ", *Physical Review B*, **8** (8), 3917-27 (1973)
22. S.S. Kim, S.S. Jun, and M.J. Park, "ESR study of Cr^{3+} and Fe^{3+} in rutile (TiO_2)", *J. Kor. Phys. Soc.*, **23** (1), 73-81 (1990)
23. 김명호, 백운규, "비양론성 Rutile에서 결함구조와 전기적 물성", *한국재료학회지*, **6** (12), 1213-20 (1996)
24. R.N. Blumenthal, J. Coburn, J. Baukus, and W. M. Hirthe, "Electrical conductivity of nonstoichiometric rutile single crystals from 1000 to 1500 °C", *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 643-54 (1966)
25. R.N. Blumenthal, J. Baukus, and W.M. Hirthe, "Studies of the defect structure of nonstoichiometric rutile, TiO_{2-x} ", *J. Electrochem. Soc., Solid State Sci.*, **114**, 2 (1967)
26. J. Yahia, "Dependence of the electrical conductivity and thermoelectric power of pure and aluminum-doped rutile on equilibrium oxygen pressure and temperature", *Physical Review*, **130** (5), 1711-19 (1963)
27. J. Nowotny, M. Radecka, and M. Rekas, "Semiconducting properties of undoped TiO_2 ", *J. Phys. Chem. Solids*, **58** (6), 927-37 (1997)
28. U. Balachandran and N.G. Eror, "Electrical conductivity in non-stoichiometric titanium dioxide at elevated temperatures", *J. Mater. Sci.*, **23**, 2676-82 (1988)
29. C. Picard and P. Gerdanian, "Etude thermodynamique des oxydes TiO_{2-x} a 1050 °C", *J. Solid State Chem.*, **14**, 66-77 (1975)
30. P. Kofstad, "Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides", 15-21, John Wiley & Sons. Inc., America, 1972
31. D.R. Gaskell, "Introduction to metallurgical thermodynamics, 2nd edition", Hemisphere Publishing Corporation, **241-44**, 1983
32. 이주신, "산소 이온전도체 안정화 지르코니아의 응용", *요업재료의 과학과 기술*, **9** (2), 208-18 (1994)
33. G. Boureau and F. Marucco, "Equilibrium between point defects and crystallographic shear planes", *Rad. Effects*, **74**, 247-52 (1983)
34. Bursil L.A. and Hyde B.G., "Progress in Solid State Chemistry", Edited by H.B. Riess and J.O. McCaldin, Pergman Oxford Vol. **17**, P.177, 1972
35. Yagi E. and Hasiguti R.R., "{312} planar faults in slightly vacuum-reduced rutile (TiO_2)", *J. Phys. Soc. Jap.*, **43**, 1988-2005 (1977)
36. T.L. Mercier, E. Bermejo, and M. Quarton, "Electrical conductivity of rutile single crystals after heating by pulsed laser", *Mater. Sci. Eng.*, **B25**, 92-95 (1994)
37. K.H. Kim, E.J. Oh, and J.S. Choi, "Electrical conductivity of hydrogen-reduced titanium dioxide (rutile)", *J. Phys. Chem. Solids*, **45**, 11/12, 1265-69 (1984)
38. W.D. Ohlsen and O.W. Johnson, "Vacuum reduction of rutile", *J. Appl. Phys.*, **44**, 4 (1973)
39. U. Balachandran and N.G. Eror, "Electrical conductivity in Strontium Titanate", *J. Solid State Chem.*, **39**, 351-59 (1981)
40. N.H. Chan, R.K. Sharma, and D.M. Smyth, "Nonstoichiometric in SrTiO_3 ", *J. Electrochem. Soc.*, **128** (8), 1762-69 (1981)
41. R. Moos and K.H. Hardtl, "Defect chemistry of donor-doped and undoped Strontium titanate ceramics between 1000° and 1400 °C", *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** (10), 2549-62 (1997)
42. N.H. Chan, R.K. Sharma, and D.M. Smyth, "Nonstoichiometry in undoped BaTiO_3 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** (9), 556-62 (1981)
43. N.H. Chan, R.K. Sharma and D.M. Smyth, "Nonstoichiometry in acceptor-doped BaTiO_3 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** (3), 167-70 (1982)
44. J.F. Baumard and E. Tani, "Electrical conductivity and charge compensation in Nb doped TiO_2 rutile", *J. Chem. Phys.*, **67** (3), 857-60 (1977)
45. E. Tani and J.F. Baumard, "Electrical properties and defect structure of rutile slightly doped with Cr and Ta", *J. Solid State Chem.*, **32**, 105-13 (1980)
46. J.L. Carpentier, A. Lebrun, and F. Perdu, "Point defects and charge transport in pure and chromium-doped rutile at 1273K", *J. Phys. Chem. Solids*, **50** (2), 145-51 (1989)
47. C.S. Hwang, H.J. Kim, "Electrical conductivity of a TiO_2 thin film deposited on Al_2O_3 substrates by CVD", *Kor. J. Ceram.*, **1** (1), 21-8 (1995)