

## 비화학 양론성 Rutile ( $\text{TiO}_{2-x}$ )에서 산소확산과 전기전도 특성 (Oxygen Diffusion and Electrical Conductivity of Nonstoichiometric Rutile ( $\text{TiO}_{2-x}$ ))

창원대학교 재료공학과 김명호  
고려대학교 재료공학과 변재동

### 1. 서 론

n형 반도체로 비화학 양론성(nonstoichiometry)인  $\text{TiO}_{2-x}$ 는 전기전도도, 확산, 화학양론결합의 이탈정도(x)등의 실험방법으로 점결함 형태를 규명하기 위해 많은 연구가 진행되고 있지만, 아직도 rutile에서 주된 결함 형태와 결함의 이온화상태에 대한 논란이 되고 있다. 산소부족형  $\text{TiO}_{2-x}$ 에서는 이온화 정도가 다른 산소빈자리나 침입형 티타늄(interstitial titanium ion)이 생성되기 때문에 실험 방법 및 조건에 따라 제각기 상이한 결함 모델을 제안하였다.

본 연구에서는 단일 결함이 아닌 여러 결함 형태를 포함하는 rutile에서 산소분압과 온도 변화에 따라 산소의 확산속도 및 전기전도도를 측정하여 주된 결함 형태를 규명하고자 하였다.

### 2. 실험방법

실험에 사용한  $\text{TiO}_2$  단결정은 Verneuil방법으로 성장시킨 순도 99.99%로 c축 방향으로 절단한 시편을 SiC연마지에서 연마한 후 diamond spray( $1\mu\text{m}$ )와 알루미늄 분말( $0.3\mu\text{m}$ )을 사용하여 polishing하였다. 산소분압은  $\text{H}_2/\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}$ 가스 혼합과 고순도 산소를 Ar으로 희석하여  $10^{-17}$ ~1기압 범위의  $\text{P}_{\text{O}_2}$ 를 설정한 후  $900\sim 1300^\circ\text{C}$ 에서 확산 및 전기전도도를 측정하였다.

### 3. 실험결과

Rutile에서 산소분압과 온도변화에 대한 산소확산 계수( $D_0$ )와 전기전도도( $\sigma$ )의 실험치를 종합하면,  $D_0$ 와  $\sigma$ 는  $\text{P}_{\text{O}_2}$ 와 온도변화에 따라 구역별로 상이한 의존도를 나타낼 수 있다.

높은 산소분압대에서는 측정온도가 낮을수록  $D_0$ 와  $\sigma$ 는 단결정 시편에 고용된 불순물에 의한 영향이 지배적이었으며,  $\text{P}_{\text{O}_2}$ 가 감소함에 따라서 intrinsic defect가 지배적으로 작용하나 주된 결함 형태는 온도 및  $\text{P}_{\text{O}_2}$ 에 따라 이온화 상태가 다른 복합적인 결함이 공존하는 것을 확인하였다. 또한, Magneli상 ( $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ )근처의 산소 분압대에서 열처리한 rutile 단결정에서는 crack현상이 관찰되고, 산소확산 계수는 급격히 감소를 하였는데, 이 현상은 Magneli상에서는 점결함이 감소하고 1차원 이상의 extended defect(crystallographic shear plane)가 형성되기 때문이다.