

Nb가 첨가된 Rutile(TiO₂)의 전하 보상 및 전기적 특성

백 승 봉 · 이 순 일 · 김 명 호

창원대학교 세라믹공학과

Charge Compensations and Electrical Properties
of Nb-doped Rutile(TiO₂)

Seung-Bong Baek, Soon-il Lee and Myong-Ho Kim

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

순수한 rutile은 3.06eV의 band gap을 갖는 부도체이지만, 낮은 산소분압이나 고온에서는 비화학양론적인 TiO_{2-x}가 되어 n형 반도체가 된다. 또한 5가나 6가의 donor를 첨가하여 반도체화 시킬 수 있다. 첨가제에 의한 여분의 전하 보상은 온도 및 산소분압에 따라 지배적인 결합형태가 변화하여 전기 전도도의 산소분압 의존성이 변화하게 된다. 따라서, 본 연구에서는 산소분압, 온도 및 첨가량의 변화에 따른 전기 전도도 변화를 관찰하여 여분의 전하 보상 메카니즘 및 결합 형태를 규명하고자 하였다.

0.05, 0.1, 0.2, 1.5, 4.0mol% Nb₂O₅를 첨가한 TiO₂와 순수한 rutile을 1400°C에서 10시간 동안 소결한 시편을 4탐침법으로 저항을 측정하여 전도도로 환산하였다. 도펀트를 첨가하지 않은 rutile의 경우 본 연구의 산소분압 범위(10⁰~10⁻¹⁷atm)의 1100°C 이상에서 고유결합 형태인 4가로 이온화된 Ti 침입형 이온이 지배적인 결합 형태로 존재하여 Nb를 첨가한 TiO₂에서 전기 전도도를 측정하기 위한 온도 범위를 1100~1300°C로 하였다. 높은 산소분압은 O₂와 Ar 가스의 혼합비로 조절하였고, 낮은 산소분압은 H₂와 Ar 가스의 비를 조절하여 CaO로 안정화된 ZrO₂ 센서로부터 emf값을 측정하여 산소분압으로 환산하였다.

전기 전도도는 온도, 첨가량 및 산소분압에 다음과 같은 의존성을 보였다. 전기 전도도의 산소분압 의존성(log σ / log P_{O2})은 급격한 의존성(영역 I), -1/5(영역 II), 0(영역 III), -1/4(영역 IV)로 나타났다. 영역 I은 magneli phase를 형성하여 전기 전도도가 산소분압에 아주 급격하게 변하였다. 영역 II는 전도도의 산소분압 의존성이 -1/5로 주 결합의 형태가 TiO_{2-x}의 고유결합으로서 4가로 이온화된 침입형 Ti이온인 영역으로 1100°C 이상의 낮은 산소분압 범위에서는 첨가제에 의한 영향보다는 열적 활성화에 의해 형성되는 고유결합인 Ti_i^{••••}가 지배적인 결합이었다. 동일한 온도에서 첨가량이 적을수록 이 영역이 넓어졌다. 영역 III는 Nb가 Ti자리에 치환(Nb_{Ti})하여 전도도가 Nb의 첨가량에 의존하고 산소분압에 독립적인 영역으로 전자보상에 의해 전도도가 증가한다. 이 영역에서는 첨가량이 증가할수록 넓은 산소분압 범위에서 일정한 전도도를 보였다. 높은 산소분압 범위에서 나타나는 영역 IV는 전도도의 산소분압 의존성이 -1/4로 Nb의 첨가로 4가로 이온화된 Ti 빈자리(V_{Ti}^{••••})의 형태로 이온보상에 의해 전도도가 변한다. 이 영역에서는 첨가량이 증가할수록 높은 산소분압 범위에서 전도도의 산소분압 의존성(-1/4)이 뚜렷하게 나타났다.

Nb를 첨가한 TiO₂에서 전하 보상은 온도, 첨가량, 산소분압에 따라 보상 메카니즘이 변하여 전기 전도도는 온도와 첨가량에 비례하고, 산소분압에 반비례하였다.