

산화망간-이산화티탄계의 결함구조 및 전기전도메카니즘

金奎弘[†] · 崔在時

연세대학교 이과대학 화학과

(1982. 2. 11 접수)

Defect Structure and Electrical Conduction Mechanism of Manganese Oxide-Titanium Dioxide

Keu Hong Kim and Jae Shi Choi

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120, Korea

(Received Feb. 11, 1982)

요 약. 0.40, 0.80 및 1.60 mol %의 산화망간을 함유한 이산화티탄의 전기전도도를 $10^{-8} \sim 10^{-1}$ atm의 산소분압하에서 100~400°C 및 1100~1300°C의 온도에서 측정하였다. 일정한 산소분압하에서 측정된 전기전도도 값을 온도의 역수에 대하여 도시한 결과 저온 및 고온 영역에서 직선관계를 나타내었으며 활성화에너지는 각각 0.18 및 3.70 eV이다. 전기전도도의 산소분압 의존성은 저온영역에서 $-\frac{1}{6}$ 이며 고온영역에서 $-\frac{1}{4}$ 이다. 저온영역과 고온영역에서의 결함구조가 각각($V_{\bar{O}}-2e'$) 및 Ti^{3+} 임을 밝혔으며 전기전도 메카니즘과 가능한 전도도 모델이 제안되었다.

ABSTRACT. The electrical conductivity of *n*-type polycrystalline MnO_x-TiO_2 system containing 0.40, 0.80, and 1.60 mol% of manganese oxide has been measured from 100 to 400°C and 1100 to 1300°C under oxygen partial pressures of 10^{-8} to 10^{-1} atm. Plots of log conductivity vs. reciprocals of absolute temperature at constant P_{O_2} 's are found to be linear with an inflection, and the activation energies obtained from the slopes appear to be an average 0.18 eV for the extrinsic and 3.70 eV for the intrinsic. The log σ vs. log P_{O_2} are found to be linear at P_{O_2} 's of 10^{-8} to 10^{-1} atm. The conductivity dependences on P_{O_2} at the two temperature regions are closely approximated by $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/6}$ for the extrinsic and $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/4}$ for the intrinsic, respectively. The predominant defects are believed to be $V_{\bar{O}}-2e'$ and Ti^{3+} interstitial at the extrinsic and intrinsic. From the interpretations of conductivity dependences on temperature and P_{O_2} , the conduction mechanisms and possible band models are proposed.

서 론

Rutile 구조의 이산화티탄은 *n*-형 반도체로 알려져 있다. 그러나 이 반도체의 결함(defect)에 관하여 많은 논란이 계속되고 있으며 결함구조(defect structure)에 관한 확실한 연구 결과가 발표되어 있지 않다. 따라서 많은 연구자들이 이 점에 관하여 연구를 계속하고 있다. 지금까지 발표된 연구 결과 중에서 몇 가지를 소개한다면

다음과 같다.

Tannhauser¹, Hurlen² 및 Assayag *et al.*³은 틸세형티탄이 이 반도체의 주된 결함이라고 주장하였다. 그러나 Kofstad⁴, Rudolph⁵ 및 Hippel⁶은 산소결함이 이 물질의 결함구조를 이루고 있다고 주장하였다. Frederikse⁷는 Ti^{3+} interstitial을 esr 스펙트럼의 분석으로 보고한바 있다. 이와같이 rutile 구조의 이산화티탄에 관한 결함구조에 관하여 각각 다른 주장이 있을뿐 아니라

전도메카니즘과 전도띠모형 (conduction band model)에 관하여 많은 논란이 계속 야기되고 있다. 특히 최근에 와서 이물질에 관하여 제시된 단순에너지 띠 이론 (simple energy band theory)은 여러가지 전도 메카니즘의 제시로 논란의 대상이 되고 있다. 즉 단순에너지 띠 이론에 따르면 rutile 구조의 이산화티탄이 3d 전이금속 산화물들의 금속성 전기전도도 (metallic conduction)의 성질을 가지는 것인데 실제 실험결과에서 분석된 결론들과는 매우 다르다는 점이 나타나고 있다. 그중 몇개의 대표적인 실험결과 분석을 소개하면 다음과 같다. Becker and Hosler⁸는 이물질의 저항과 Hall 상수를 측정하여 혼합-전도체 전도 (mixed-carrier conduction)를 주장한바 있다. 이동도 (mobility)의 관점에서 이물질이 polaron material 인가 아닌가에 관한 Frederikse⁷의 연구결과는 매우 중요시 되지만 Austin and Mott⁹ 등에 의하여 논란의 대상이 되고 있다. 이들은 전도도의 변화가 이동도의 변화에 따라 결정되는 것만이 아니기 때문에 전도도의 변화를 전도체의 이동도만 가지고 말할수 없다고 주장하고 있으며 이동도의 값으로 polaron model을 결정짓는 것을 반대하고 있다.

이상과 같이 rutile 구조의 이산화티탄은 결합구조, 전도메카니즘 및 전도띠 모형에 관하여 많은 연구의 필요성을 나타내고 있다. 특히 현재까지의 많은 연구는 저온에서 환원된 이산화티탄 (reduced rutile)에 관하여 진행되었으며 비교적 고온에서 impurity-rutile system에 관한 연구는 위의 문제들을 해결하는데 큰 공헌을 할 것으로 기대된다.

실 험

시료제조 및 분석. Johnson-Mathey Co.의 specpure TiO_2 powder에 manganese oxide powder를 0.40, 0.80 및 1.60 mol % 비율로 혼합하여 에틸알코올 용액에서 잘 혼합한 다음 $200^\circ C$ 에서 건조하였다. 약 0.7g의 혼합시료를 ir 펠렛으로 진공중에서 약 2 tons/cm^2 의 압력으로 펠렛으로 만들었다. 불순물 첨가량이 각각 다른 여러개의 시료들을 공기중에서 $1350^\circ C$

의 일정한 온도를 유지하면서 약 60시간 소결 (sintering)하였다. 1차적으로 소결된 시료들을 $1500^\circ C$ 의 온도에서 다시 소결 (annealing)하여 강도를 높인 다음 진공중에서 약 70시간 소결한 후 상온으로 켄칭 (quenching)하였다.

시료들은 연마지로 양면을 다듬질 (polishing)하여 표면의 톱(void)을 완전히 제거 하였다. 시료들을 다이아몬드톱으로 잘라서 $0.6 \times 0.9 \times 0.15\text{ cm}^3$ 의 직육면체 모양으로 만들었다.

Pycnometric 법으로 측정한 밀도는 약 7~10%의 동공 (pore)부피를 나타내었다. 불순물의 첨가현상을 검사하기 위하여 X-선 초 미세 구조선 (superstructure line)을 얻은바 균일한 고체상 (solid phase)을 나타내었다. 방출분광법 (Emission spectroscopy)으로 시료를 분석한 결과 Fe, Si, Cu 등이 약 9 ppm 입을 알았으며 열처리 과정에서 오염되지 않은 시료를 얻을수 있었다.

전도도 측정 및 시료처리. 전도도 측정은 Valdes 법¹⁰에 따랐으며 상세한 측정방법 및 기기들은 이미 발표된 연구논문^{11~14}에 수록되어 있다. 다만 본 연구에서 전류는 $10^{-8} \sim 10^{-3} A$ 로 유지 하였으며 probe 간의 전위차는 $0.4 \sim 2.3 V$ 로 고정하였다. 본 연구에서 산소분압은 0.001% 산소-질소 기체를 사용하여 고정할수 있었으며 산소압력을 열전기쌍 계기, 피라니계기 및 초고진공 이온계기 등으로 측정 하였다.

시료들을 4-probe에 접촉시키기 전에 푼은 질산 등으로 식각하고 증류수로 세척하였다. 전기전도도는 $100 \sim 400^\circ C$ 및 $1100 \sim 1300^\circ C$ 와 $10^{-8} \sim 10^{-1} atm$ 에서 압력을 고정 시키고 $20 \sim 30^\circ C$ 의 간격으로 반복 측정하였다. 위의 온도 및 산소압력 영역에서 Knudsen 효과는 고려하지 않았다.

결 과

0.4, 0.8 및 1.6 mol % MnO_x-TiO_2 계의 $\log \sigma$ 를 $10^{-8} \sim 10^{-1} atm$ 의 산소 압력에서 $1/T$ 에 대하여 plot 하였다. Fig. 1 및 2는 0.4mol % MnO_x-TiO_2 system의 일례이며 0.8 및 1.6mol % MnO_x-TiO_2 system의 경우, 전기전도도의 온도의존성은 0.4mol%와 같은 경향을 가진다.

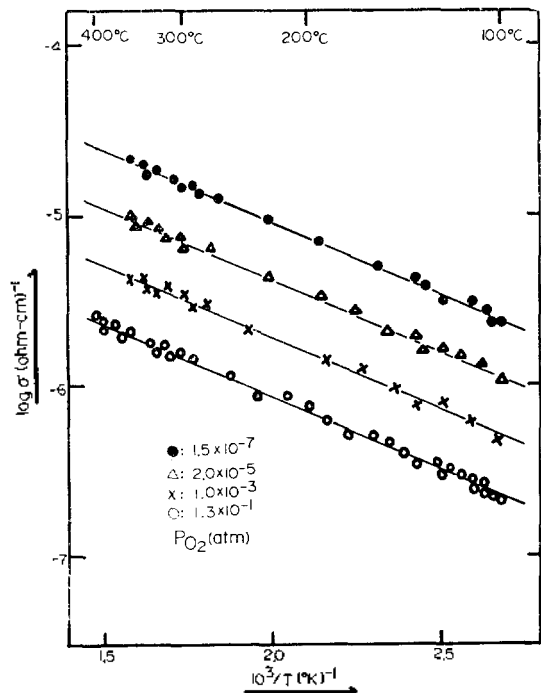


Fig. 1. Conductivities of 0.4 mol % MnO₂-TiO₂ system as a function of the reciprocal of absolute temperature at constant oxygen pressure.

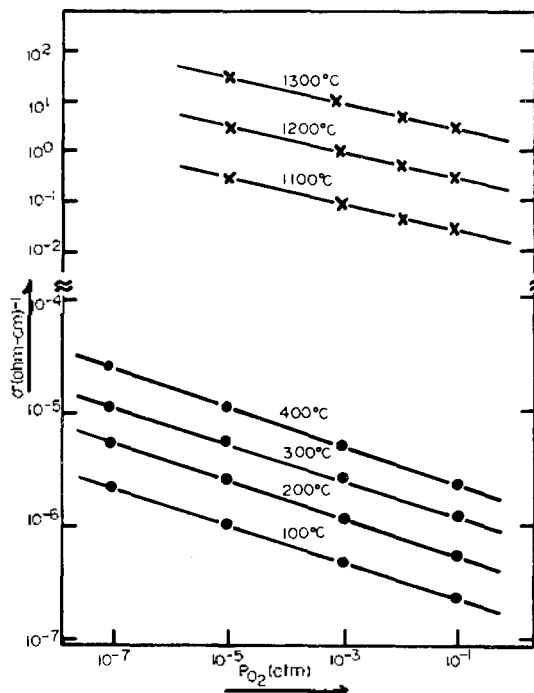


Fig. 3. Isotherms of conductivities of 0.4 mol % MnO₂-TiO₂ system as a function of oxygen pressure

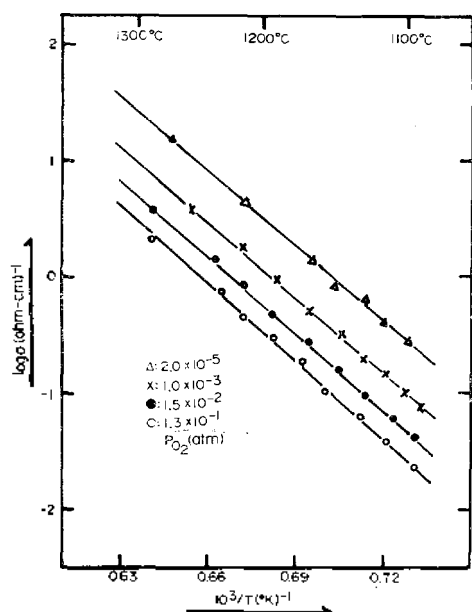


Fig. 2. Conductivities of 0.4 mol % MnO₂-TiO₂ system as a function of the reciprocal of absolute temperature at constant oxygen pressure.

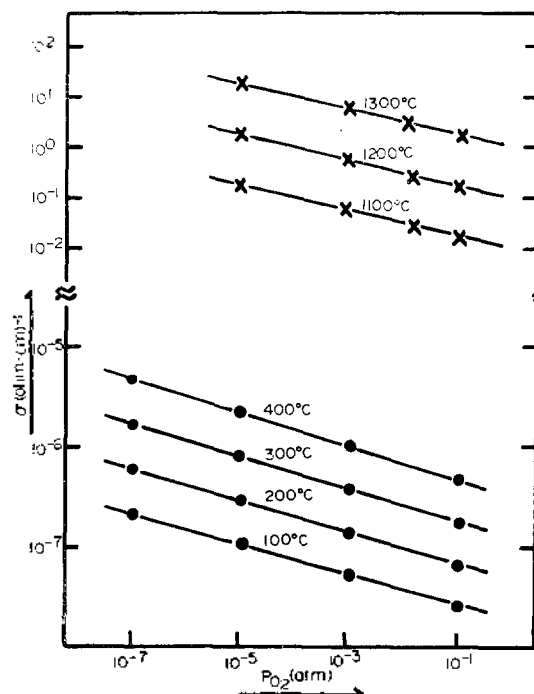


Fig. 4. Isotherms of conductivities of 0.8 mol % MnO₂-TiO₂ system as a function of oxygen partial pressure.

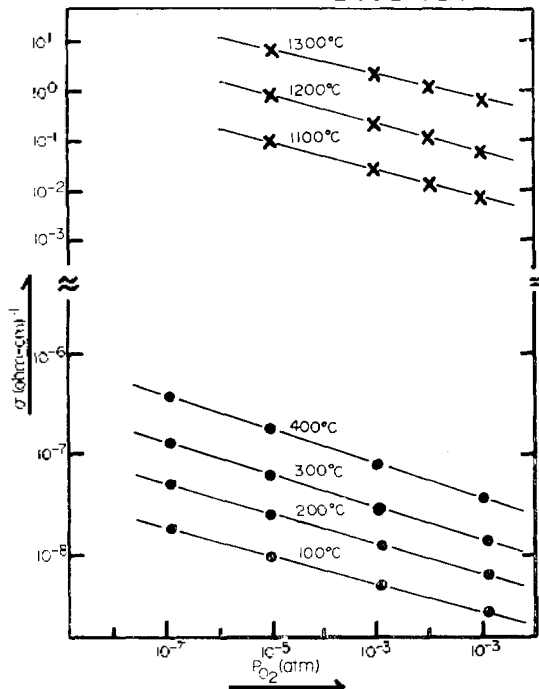


Fig. 5. Isotherms of conductivities of 1.60 mol % MnO_x-TiO_2 system as a function of oxygen partial pressure.

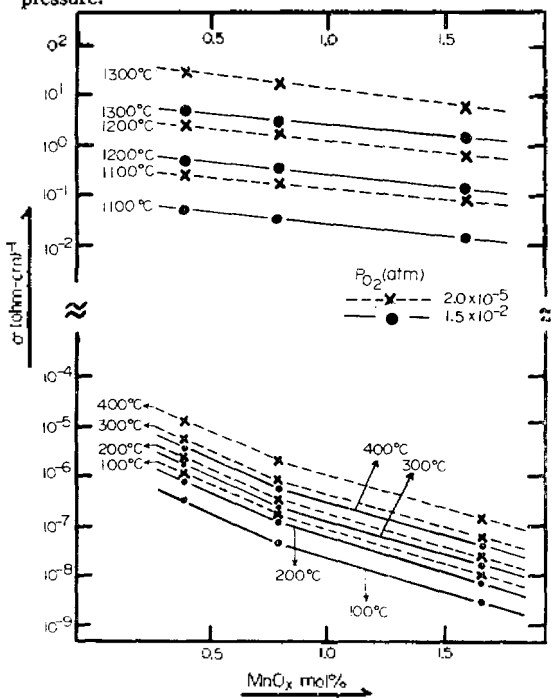


Fig. 6. Conductivities of MnO_x-TiO_2 system as a function of MnO_x mol%. \times and dots show the conductivity values from $\log \sigma$ vs. $1/T$ plots at constant P_{O_2} 's.

즉 Fig. 1 및 2에서 보는 바와 같이 전기전도도의 온도의존성은 저온 영역이 고온 영역에 비하여 대단히 적다. Fig. 3~5는 σ vs. P_{O_2} 로서 전기전도도의 산소압력 의존성이 고온영역에 비하여 저온영역에서는 적다. $\log \sigma$ vs. $1/T$ 의 plot에서 얻은 활성화 에너지의 평균값은 저온에서 0.18 eV이며 고온에서 3.70 eV이다.

σ vs. P_{O_2} 에서 얻은 전기전도도의 산소압력 의존성은 저온영역에서 $-1/6$ 이며 고온영역에서 $-1/4$ 이다. Fig. 6은 10^{-5} 및 10^{-2} atm 산소분압에서 σ 를 MnO_x 의 mol%에 대하여 plot한 것이다.

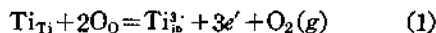
전기전도도는 일정한 온도에서 MnO_x mol%가 증가함에 따라 감소하였으며 감소효과는 저온영역에서 크며 고온영역에서는 매우 적다. 즉, 전기전도도의 변화가 외성영역 (extrinsic) 및 본성영역 (intrinsic)으로 나타난다.

논 의

Loehman¹⁵등의 연구에 따르면 TiO_2 에 대한 VO_x 의 용해도는 10%이다. Fig. 6은 MnO_x 의 rutile에 대한 doping 효과를 잘 나타내고 있다. 따라서 Mn^{2+} 또는 Mn^{4+} 의 doping은 MnO_x-TiO_2 system의 격자 변형을 크게 일으키지 않는다. 이와 같은 사실은 이들 이온들의 이온 반경이 비슷하다는 것으로 부터 또한 예측된다. ($Mn^{2+}=0.67 \text{ \AA}$, $Mn^{4+}=0.58 \text{ \AA}$)

결함구조(Defect Structure)분석

본성영역(Intrinsic Region). 전기전도도의 산소압력 의존성은 저온영역 (extrinsic region)과 고온영역 (intrinsic region)에서 다르다. 또한 전기전도도의 온도 의존성은 본성영역에서 대단히 크며 Fig. 6에서 보는 바와 같이 불순물 효과가 대단히 적다. 또한 활성화에너지는 3.7 eV로서 외성영역에 비하여 대단히 크다. 본성영역에서 가능한 결함이 MnO_x-TiO_2 계에서 Ti^{3+} 틸새인 경우 Ti^{3+} 틸새이온의 확산은 다음과 같은 결함구조 반응으로 나타낼 수 있다.



식 (1)은 Kröger 표시법에 따른 결합구조 식으로 $Ti_{\text{iii}}^{\cdot\cdot}$ 은 틸새로 확산되어 이온화된 Ti^{3+} 이온을 나타낸다.

이 양으로 하전된 이온은 전자주기로 작용하므로 전도띠에 전자를 공급할수 있다. 즉 식 (1)에 따라 이론적으로 전기전도도의 산소압력 의존성을 계산하면 다음과 같다.

Henry의 법칙에 따라 틸새형 Ti^{3+} 의 농도는 식 (2)와 같다.

$$(Ti_{\text{iii}}^{\cdot\cdot}) = K_1 / (e')^3 P_{O_2} \quad (2)$$

식(2)에서 K_1 은 평형상수 이다.

결합구조식 (1)에서 $(Ti_{\text{iii}}^{\cdot\cdot}) = 1/3(e')$ 와 같으므로 전자의 농도는 식(3)과 같다.

$$(e') = K_2 P_{O_2}^{-1/4} \quad (3)$$

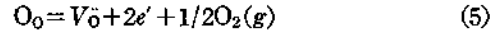
그런데 $\sigma = (e')q\mu(e)$ 이며 여기서 q 와 μ 는 일정하므로 전기전도도의 산소압력 의존성은 다음과 같다.

$$\sigma = K_3 P_{O_2}^{-1/4} \quad (4)$$

즉, 본성영역에서 결합구조가 $Ti_{\text{iii}}^{\cdot\cdot}$ 일 경우 $Ti_{\text{iii}}^{\cdot\cdot}$ 의 생성은 결합구조 반응식 (1)과 같은데 식 (1)에 따라 계산된 전기전도도의 산소압력 의존성은 $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/4}$ 과 같다. $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/4}$ 은 Fig. 3~5에서 보는 바와 같이 실험치와 일치한다. 따라서 본성영역에서의 결합 구조는 $Ti_{\text{iii}}^{\cdot\cdot}$ 틸새형임을 확실할수 있다.

외성영역 (Extrinsic Region). 외성영역에서의 전기전도도는 본성영역과 근본적으로 다르다. 왜냐하면 전기전도도의 산소압력 의존성이 $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/6}$ 이기 때문에 Ti^{3+} 틸새나 Ti^{4+} 틸새형 결합구조를 기대할 수 없다. $Ti_{\text{iii}}^{\cdot\cdot}$ 틸새형 결합구조일 경우 $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/5}$ 이 된다. 따라서 음이온공위 (anion vacancy defect)의 생성을 고려할 수 있는데 음이온 공위의 생성은 전자주기 (electron donor)로서 작용된다. 음이온공위의 생성은 전기전도도의 온도의존성이 이 영역에서 대단히 적고 산소압력이 감소함에 따라 전기전도도가 증가하기 때문에 더욱 기대된다. Kröger 표시에 따라 음이온 공위의 생성을 결합 구조식으로 나

타내면 다음과 같다.



식(5)에서 $V_O^{\cdot\cdot}$ 는 유효 양전하 산소 공위 (Effectively positively charged oxygen vacancy)이며 주기 준위 (donor site)에 전자를 제공한다.

식(5)에서 평형상수 K_5 는 다음과 같다.

$$K_5 = (V_O^{\cdot\cdot}) (e')^2 P_{O_2}^{1/2} \quad (6)$$

식(5)에서 $(V_O^{\cdot\cdot}) = 1/2(e')$ 이므로

$$K_5 = 1/2(e')^3 P_{O_2}^{1/2} \quad (7)$$

과 같다. 식(7)에서 (e') 는 다음과 같다.

$$(e') = K_6 P_{O_2}^{-1/6} \quad (8)$$

그런데 $\sigma \propto (e')$ 하므로 전기전도도의 산소압력 의존성은 다음과 같다.

$$\sigma = K_7 P_{O_2}^{-1/6} \quad (9)$$

식(9)는 식(5)에 따라 이론적으로 계산된 전기전도도의 산소압력 의존치이다.

즉, $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/6}$ 은 Fig. 3~5의 외성영역에서 보는바와 같이 실험치와 일치된다. 따라서 외성영역에서의 결합구조는 $V_O^{\cdot\cdot} - 2e'$ 과 같다.

전기전도도의 산소압력 의존성으로 보아 $MnO_x - TiO_2$ 계는 두개의 가능한 전도도 메카니즘을 나타내는 것으로 간주된다. 즉 본성 영역에서의 $Ti_{\text{iii}}^{\cdot\cdot}$ 확산에 따른 주기 준위의 전자에 의한 전기전도도와 외성영역에서 $V_O^{\cdot\cdot}$ 생성에 의한 자유전자에 의한 전기전도도이다.

전도 메카니즘 (Conduction Mechanism).

Fig. 6에서 MnO_x mol%가 증가함에 따라 전기전도도는 감소하였다. 감소효과는 외성영역에서 크고 본성영역에서 거의 무시될 정도이다. MnO_x 의 증가에 따라 외성영역에서 전기전도도가 감소하였다는 사실은 dope된 Mn이 낮은 산화상태, 즉 Mn^{2+} 로서 전자 받기 작용을 한다고 사료된다. Mn^{2+} 가 전자받기 (electron acceptor)로 작용할때 조절원자가 원칙 (controlled valency principle)에 따라 다음과 같은 식을 쓸 수 있다.



식(10)에서 e' 는 전자구멍(electron hole)을 나타낸다. 질량 작용의 법칙에 따라 (e') 증가는 (e') 감소를 일으킨다. Rutile 에 dope 된 MnO_x 의 mol% 증가는 식(10)에 따라 (e')를 증가시키고, 그 결과 (e')의 감소를 일으킨다.

즉 (e')의 감소에 따라 전기전도도는 감소된다. 외성영역에서 전기전도도가 자유전자 메카니즘에 따를 경우 식(10)은 실험결과를 만족시키며, Mn의 dope가 전자받기(electron acceptor)로서 작용한다고 사료된다.

본성영역에서의 활성화에너지는 3.7 eV로서 외성영역의 0.18 eV보다 훨씬 크다. 이와같은 실험결과는 본성영역과 외성영역에서의 띠모양(band model)이 근본적으로 다르며 전기 전도 메카니즘이 다르다는 것을 나타낸다. Becker and Hosler⁸의 보고에 따르면 rutile의 에너지갭은 3.90 eV 정도이다. 본성영역에서의 3.70 eV는 근본적으로 격자편극(lattice polarization) 현상으로 야기되는 편재전자(localized electron)의 이동도(mobility)에 기여하는 에너지로 간주될 수 없다. 즉 금지대까지의 활성화 에너지는 rutile의 에너지 갭이 3.90 eV이므로 1.95 eV로 간주된다. 따라서 3.70-1.95 eV, 즉 1.75 eV는 Ti^{4+} 결합 생성에 소요되는 에너지와 같다.

왜냐하면 1100~1300 °C의 높은온도 영역에서 전자들은 격자편극(lattice polarization)의 현상으로 편재(localized)되기 어려우며 편재(localized)되어 있다 하더라도 편재된 전자의 이동도(mobility)에 기여되는 에너지가 1.75 eV 정도로 크지 않기 때문이다. 따라서 본성영역에서의 띠모형(band model)은 broad 하며 이영역에서의 전기전도 메카니즘은 Ti^{4+} 틸새형 결합구조의 확산에 따른 전도띠(conduction band) 메카니즘에 따른다. 외성영역에서의 활성화에너지, 0.18 eV는 이미 시료 처리과정에서 생성된 V_i 결합에 따른 자유전자의 이동을 나타낸다. 100~400 °C의 온도에서 전자가 격자편극(lattice polarization)에 의하여 편재(localized)될 경우 결합에너지(binding energy)는 클 것이며 양이온에 끌려

있는 전자의 이동에 기여하는 에너지가 필요하게 된다.

Becker *et al.*⁸ 및 Dunlap¹⁶의 보고에 따르면 주기 준위(donor level)는 전도띠(conduction band)로부터 0.1~0.2 eV이다. 따라서 외성영역에서의 활성화에너지, 0.18 eV는 V_i 결합생성에 따른 자유전자의 이동을 나타낸다.

외성영역에서의 띠모형(band model)은 broad 하며 hopping electron에 의한 polaron conduction은 기대하기 어렵다. 즉 외성영역에서의 전도도 메카니즘은 lattice vibration 등으로 야기되는 localized electron의 hopping model이 아니라 donor level에 saturated되어 있는 itinerant electron의 broad band conduction이다.

본 연구를 수행함에 있어 재정적인 뒷받침을 해주신 한국과학재단에 감사의 말씀을 드리며 실험과정에서 여러가지로 도움을 주신 C. Kabuto 박사에게 심심한 감사를 드리는 바이다.

인용 문헌

1. D. S. Tannhauser, *Solid State Commun.*, **1**, 223 (1963).
2. T. Hurlen, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 365 (1959).
3. P. Assayag, D. Dodem and R. Faivre, *C. R. Acad. Sci., Paris*, **240**, 1212 (1955).
4. P. Kofstad, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 1579 (1962)
5. J. Rudolph, *Z. Naturforsch., A*, **14**, 727 (1959).
6. A. von Hippel, S. Kalnajs and W. B. Westphal, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 779 (1962).
7. H. P. R. Frederikse, *J. Appl. Phys. Suppl.*, **32**, 2211 (1961).
8. J. H. Becker and W. R. Hosler, *Phys. Rev.*, **137**, A, 1872 (1965).
9. I. G. Austin and N. F. Mott, *Adv. Phys.*, **19**, 41 (1969).
10. L. B. Valdes, *Proc. IRE*, **42**, 420 (1954).
11. J. S. Choi and K. H. Yoon, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1095 (1970).
12. J. S. Choi, H. Y. Lee and K. H. Kim, *J. Phys. Chem.*, **77**, 2430 (1973).

13. J. S. Choi, Y. H. Kang and K. H. Kim, *J. Phys. Chem.*, **81**, 2208 (1977).
14. K. H. Kim, H. S. Hahn and J. S. Choi, *J. Phys. Chem.*, **83**, 1286 (1979).
15. R. E. Loehman, C. N. R. Ras and J. M. Henig, *J. Phys. Chem.*, **73**, 1781 (1969).
16. W. C. Dunlap, Jr. "An Introduction to Semiconductors," Wiley, New York, N. Y., 1957.