

MgO 도핑된 Rutile의 Polaron 전도도

金奎弘[†] · 金亨澤* · 崔在時

연세대학교 이과대학 화학과

*루이스빌대학교 에너지연구소

(1987. 3. 2 접수)

Polaron Conductivity of Rutile Doped with MgO

Keu Hong Kim[†], Hyung Tack Kim*, and Jae Shi Choi

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120, Korea

*Energy Research Laboratory, University of Louisville, Lexington, KY 40512, U. S. A.

(Received March 2, 1987)

요 약. 0.35, 0.75 및 1.25mol% MgO-TiO₂계의 전기전도도가 600~1100°C 및 10⁻⁸~10⁻¹atm의 산소분압하에서 측정되었다. 일정한 산소분압하에서 log σ vs. 1/T은 두 온도구간에서 직선관계를 보였으며 직선의 기울기로 부터 계산된 활성화에너지는 본성 영역과 외성 영역에서 각각 1.94eV 및 0.48eV이다. log σ vs. log P_{O₂}는 본성 영역에서 $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/6}$ 이며 외성 영역에서 $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/4}$ 이다. 이 계의 결함구조는 외성 영역에서 V_O이며 본성 영역에서 Ti³⁺로 제안되었다. 특히 외성 영역에서 polaron model이 σ 의 T 및 P 의존성으로 부터 규명되었다.

ABSTRACT. The electrical conductivity measurements have been made on polycrystalline samples of various compositions in the MgO-TiO₂ system from 600 to 1100°C under P_{O₂}'s of 10⁻⁸ to 10⁻¹atm. Plots of log σ vs. 1/T at constant P_{O₂} are found to be linear with the inflections, and the activation energies are 1.94eV for the intrinsic range and 0.48eV for the extrinsic range, respectively. The log σ vs. log P_{O₂} curves are found to be linear at constant temperature, and the conductivity dependences of P_{O₂} 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 range, respectively. The dominant defects in this system are believed to be oxygen vacancy for the extrinsic and Ti³⁺ interstitial for the intrinsic range. The conduction mechanisms in both the extrinsic and the intrinsic ranges are proposed by the results of the electrical conductivity dependence on the oxygen partial pressure. Polaron model was suggested in the extrinsic region by the conductivity dependences of temperature and P_{O₂}.

서 론

지금까지 알려져 있는 연구보고에 의하면 이산화티탄(rutile structure)의 전기저항은 화학양론적 조성을 변화시킴으로서 10¹³ohm-cm에서 10⁻²ohm-cm까지 전이되는 것으로 알려져 있다. 이산화티탄을 수소로 환원하였을 경우에 이산화티탄의 전기저항은 10⁻¹~10³ohm-cm¹의 값을

나타내며 1350°C에서 장시간 열처리 한다음 진공중에서 아나일하여 상온으로 켈칭한 이산화티탄은 TiO_{1.997}로서 그 전기저항은 5×10⁶ohm-cm에서 30~40ohm-cm로 감소한다.²

이상과 같은 연구결과로 보면 이산화티탄은 금속원자과잉으로 인한 음이온공위를 형성하는 n형 반도체 금속산화물임을 알 수 있다.

이산화티탄의 에너지준위는 Cronmeyer³와 Tra-

vina⁴ 등에 의하여 연구보고 되어 있는데 Crone-meyer³ 등은 이산화티탄의 광전도성에 관한 연구에서 원자띠(valence band)와 전도띠 사이의 에너지갭을 3.05eV 로 보고하였다. 그러나 Travina⁴ 등은 광의 스펙트럼 연구와 전기전도도의 온도의존성으로부터 이산화티탄의 금지대 에너지(forbidden band energy)를 4.20eV 로 보고하였다.

이산화티탄에 불순물을 첨가한 계에 관한 연구로서는 Gasiorok⁵ 등이 Nb₂O₅ 와 Fe₂O₃ 를 각각 첨가하여 1340°C, 1 atm 의 산소압력에서 소결하여 얻은 시료의 전기전도도를 측정할 바, Nb₂O₅ 가 첨가된 계의 전기 전도도는 순수한 이산화티탄의 것보다 증가되었으나 Fe₂O₃ 의 경우는 감소하였다. 이와같은 결과는 이산화티탄이 n형 반도체로서 전기전도체가 주로 전자라고 가정할 경우에 첨가된 불순물이 Ti⁴⁺ 이온보다 Nb⁵⁺와 같이 원자가가 높은 경우에 전자주게로서 작용하고 Ti⁴⁺ 이온보다 Fe³⁺와 같이 원자가가 낮은 경우에는 전자받게로서 작용한다고 볼 수 있다.

이산화티탄에 불순물을 첨가했을 경우 불순물의 농도효과에 관한 연구는 Masaaki⁶ 등에 의하여 보고된 바 있다. 이들은 단결정 이산화티탄에 V₂O₅ 및 Ta₂O₅ 를 각각 첨가한 바, 불순물의 첨가량이 증가함에 따라서 전기저항이 감소하였으며 다결정인 경우에도 동일한 실험결과를 얻었다. 즉 Ti⁴⁺ 보다 원자가가 높은 V⁵⁺ 또는 Ta⁵⁺ 가 전자주게로서 작용하고 불순물의 첨가량이 산소공위 형성과정에서 중요한 작용을 한다고 말할 수 있다.

이산화티탄의 산소공위 형성과 온도와의 관계에 관한 연구보고에서 Choi⁷ 등은 이산화티탄의 산소공위 형성 과정에서 산소공위의 농도가 그 소결온도에 크게 좌우됨을 보고하였다. 즉 이산화티탄의 소결온도를 각각 증가시켰을 때 SO₂ 의 산화속도가 각각 증가하였다. CO의 산화속도측정으로 부터 Keier⁸ 등은 WO₃ 를 도프(dope)했을 경우 Ti⁴⁺ 보다 원자가가 높은 W⁶⁺ 가 전자주게로서 작용하지만 산소공위의 형성을 상당히 감소시킨다는 사실을 보고하였다.

이상의 연구결과 보고에 의하면 이산화티탄이 반도체로서 널리 사용되는 근본적인 요인이 전기전도체가 주로 전자가 되고 전기전도체인 전자가 이물질의 열처리 또는 불순물 첨가등에 의하여 쉽게 자유전자로서 행동할 수 있기 때문이다. 그러나 현재까지 이 물질에서 전기전도체인 전자가 주로 산소공위에 기인되는지 아니면 결정내의 틈새에 과잉으로 존재할 수 있는 Ti 이온에 기인되는지는 확실히 밝혀져 있지 않다. 더욱이 중요한 사실은 전기전도체인 전자의 성질 및 전도도 메카니즘에 관한 논란이 아직도 계속되고 있다는 점이다.

산소공위와 틈새형 금속이온에 관한 논란(controversy)에 대하여 실험결과에 의한 몇사람의 주장을 들 수 있다. Rudolph⁹, Kofstad¹⁰ 및 Hippel¹¹ 등은 TiO₂ 의 결함은 산소공위이며 산소공위로부터 좁은 전도띠를 쉽게 이동할 수 있는 자유전자가 활성화 된다고 주장하였다. 그러나 Hulen¹² 이나 Assayag and coworkers¹³ 등은 틈새티탄이온이 주로 전도도전자를 제공하는 것으로 주장하였다. 전자스핀공명 연구에서 Frederikse¹⁴ 는 상온에서 Ti³⁺ 이온이 틈새에 과량 존재하여 전도띠로 쉽게 이동할 수 있는 전자를 생성한다고 보고하였다.

최근에 Choi와 Kim¹⁵은 이산화티탄에 산화니켈을 도프(dope)시킨 시료를 사용하여 몇가지 중요한 성질을 보고한 바 있다. 즉 이들은 여러가지 몰(mol) 비율로서 산화니켈을 이산화티탄에 첨가한 시료를 제작하여 600~1000°C의 온도와 10⁻⁸~10⁻²atm의 산소압력에서 전도도를 측정하였다. 실험결과에서 이들은 첫째 산화니켈의 몰비율에 의하여 전도도가 크게 변하며 저온(750°C 이하) 영역에서 외성(extrinsic) 전도도, 고온(750°C 이상) 영역에서 본성(intrinsic) 전도도를 나타냄을 알 수 있었으며, 둘째 산소압력에 대한 전도도의존성으로부터 저온영역에서 이 물질의 주된 결함이 산소공위이며 고온영역에서는 Ti³⁺ 임을 보고하였다. 셋째로 전도도의 온도의존성으로부터 전도체의 활성화 에너지를 구하고 이로부터 저온영역에서 이 물질의 polaron conduction 을 제시하여 전자의 성질을

밝힌 바 있다. 그러나 그들이 제시한 polaron conduction에 관하여 상당한 의문점이 남아있다. 즉 도프된 산화니켈의 성질이 매우 다양하기 때문이다. 1965년 까지 산화니켈의 전기전도 메카니즘은 주로 thermally activated diffusion process, 즉 hopping model¹⁶⁻²⁰에 의하여 설명되었으나 그 후 narrow-band conduction²¹⁻²⁵이 지배적이었다. 현재 mixed-carrier conduction²⁶⁻²⁹을 주장하는 연구자들은 polaron conduction³⁰⁻³³을 주장하는 연구자들에 의하여 비평의 대상이 되고 있다. 단일 산화니켈의 전기전도도가 polaron model에 의한다면 외성영역에서 이산화티탄에 산화니켈 이외의 다른 2+가 금속산화물을 불순물로 첨가하여 이산화티탄의 전기전도도 메카니즘을 규명하는 것은 현시점에서 대단히 중요한 것이다.

Schmalzried³⁴, Mittoff³⁵⁻³⁷ 및 Choi³⁸ 등의 연구에 의하면 산화마그네슘은 근본적으로 이온전도도를 나타내는 금속산화물로 밝혀져 있으므로 외성영역에서 산화니켈과 같이 polaron 성질을 가지지는 않는다고 확신된다. 따라서 산화마그네슘을 불순물로 첨가하여 외성영역에서 전기전도도가 니켈의 경우와 같이 polaron 성질을 가지는 것을 규명한다. 본 연구의 근본목적은 NiO-TiO₂계에서 나타난 polaron conduction 모델을 산화하기 어려운 금속이온을 첨가함으로써 나타난 전도도 데이터로부터 확인하고자 함에 있다.

실 험

시료 제조. 본 연구에서 사용된 산화마그네슘-이산화티탄(MgO-TiO₂) 다결정 시료는 다음과 같은 과정에 의하여 제조하였다. 분광학적 순도의 산화마그네슘(Johnson Matthey Co., 99.998%) 분말을 이산화티탄(Johnson Matthey Co., No. 435, 99.997%) 분말에 각각 0.35, 0.75 및 1.25mol% 비율로 혼합한 다음 수정막자사발에서 균일하게 혼합하여 2 tons/cm²의 압력으로 진공중에서 펠렛으로 만들었다. 펠렛(pellet)으로 만들어진 산화마그네슘과 이산화티탄 혼합물을 진공전기로에 넣고 1×10⁻³ torr 산소압력과 1250°C의 온도에서 20시간 계속 소결(sintering) 한 다음 상온으로 켈칭하였다. 켈칭한 펠렛을 연마

지(abrasive paper, Nikken 320-cw)로 갈아서 직육면체형으로 각각 만든다음 묽은 염산용액 및 질산용액으로 식각하여 증류수로 씻은후 진공건조기속에 넣어 건조하였다. 완전히 건조된 시료들은 1600°C에서 2시간 공기중에서 아니링 한 다음 상온으로 켈칭하여 전극과 접촉되는 표면을 연마지로 다시 한번 균일하게 다듬어서 상기와 같은 방법으로 식각(etching)하였다. Pycnometric density와 시료의 크기는 다음과 같다.

시료의 크기와 밀도

0.35mol% MgO-TiO₂ system

크기 : 0.796×0.526×0.120cm.

밀도 : 4.13g/cm³

0.75mol% MgO-TiO₂ system

크기 : 0.816×0.590×0.104cm.

밀도 : 4.19g/cm³

1.25mol% MgO-TiO₂ system

크기 : 0.817×0.523×0.146cm.

밀도 : 4.21g/cm³

시료분석. 각 시료를 X-선 회절법(goniometer type VD-1)으로 분석하였으며 그 결과 MgO-TiO₂계가 단일상을 이루며 상의 혼합상태를 발견할 수 없었다. 산화마그네슘과 이산화티탄의 불순물 분석결과는 다음과 같다.

로의 조립 및 산소압력. 본 실험에서 사용된 로는 지리코네이트로우드 전기로로서 1350°C까지 온도를 얻을수 있다. 각 시료를 백금전극과 접촉되어 있는 시료고정용기에 넣어서 이 시료 고정용기를 석용관(quartz tube)에 접합시키므로서 시료가 동일 거리로 네개의 백금전극에 접촉

Table 1. Typical analysis of magnesium oxide and titanium dioxide in ppm

impurities	magnesium oxide	titanium dioxide
Fe	3	3
Si	2	5
Cu	1	—
Al	<1	—
Ca	2	—
Mg	—	<1
Na	—	2

할 수 있게 하였다. 시료는 항상 전기전도도를 측정하려고 하는 온도 이하에서 완전히 백금전극과 접촉시킨 다음 석영관으로 제작된 시료용기에 넣어서 시료가 료의 최고 온도 부근에 위치하도록 수직으로 고정시켰다. 시료 용기는 진공장치와 연결하여 요구되는 산소압력하에서 전기전도도를 측정할 수 있게 하였다. 진공장치는 EC GF-20A 오일확산펌프와 Cenco Hyvac fore pump에 연결하여 1×10^{-6} torr 까지 진공할 수 있게 하였다. 시료용기 내부의 산소압력은 수은압력계 (mercury manometer), McLeod gauge 및 Pirani gauge를 각각 사용하여 측정하였다.

접촉저항을 일정하게 하기 위하여 시료를 백금전극에 접촉시킬 때의 온도와 압력은 항상 550°C , 152 torr로 고정하였으며 시료가 일정한 접촉저항을 나타내면서 백금전극에 접촉되면 산소압력을 조절하고 측정하려는 온도까지 온도를 올렸다. 본 실험조건 하에서 Knudsen correction은 고려하지 않았으며 시료의 온도는 Pt-13% Pt-Rh thermocouple을 4개의 백금전극 사이에 넣어서 그 끝이 시료에 접촉되지 않도록 조절하여 온도 조절기와 pyrometer에 연결하였다.

Electrical Contact. 전기전도도 측정에 있어서 중요한 문제의 하나는 전극이 시료에 완전히 접촉되어 주는 것이다. 본 연구에서는 각 시료마다 일정한 온도와 산소압력하에서 전극을 시료에 접촉시킨 다음 그 저항을 측정하여 일정한 저항을 가지도록 접촉시키고 저항의 값이 다를 경우에는 시료를 백금전극과 분리하여 시료고정용기를 석영관에 다시 접합하므로써 일정한 접촉저항을 나타내도록 유도하였다.

접촉에 사용한 전극은 비활성 백금선을 이용하였으며 백금선의 끝을 뾰족하게 갈아서 4개의 pt-probe를 제작하고 이 4개의 probe를 시료 표면에 동일한 압력으로 천천히 접촉시켰다. 시료에 접촉시킨 4-probe model에서 probe 간의 거리는 $S=S_1=S_2=S_3=1.16\text{mm}$ 가 되도록 조절하였다.

전도도 측정. 전기전도도 측정 방법은 이미 발표된 연구^{15, 38, 39}에서 사용한 것과 같고 측정조건은 다음과 같다. 전도도 측정 온도는 $600\sim$

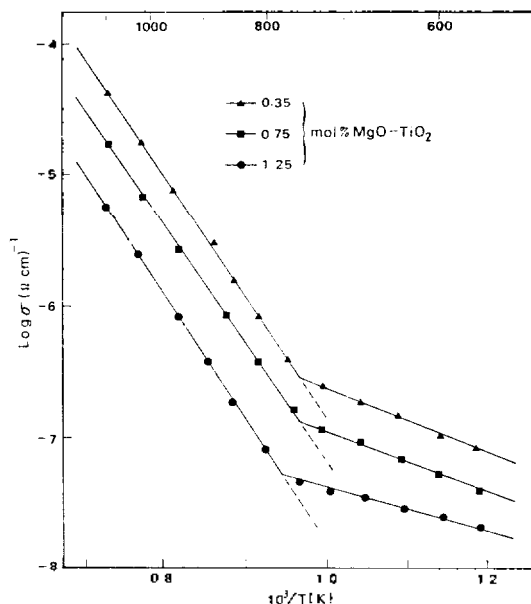


Fig. 1. Conductivity for the magnesium oxide-titanium dioxide system. Log conductivity vs. $1000/T$ at constant oxygen pressure of 2.00×10^{-1} atm.

1200°C 이며 산소압력은 $10^{-8}\sim 10^{-1}$ atm이다. 전도도 측정시 증발효과는 측정온도와 산소압력 범위에서 관측되지 않았으며, $10\sim 30^\circ\text{C}$ 의 간격으로 온도를 상승하면서 측정된 데이터와 온도를 하강하면서 측정된 데이터를 비교 하므로써 시료와 기체간의 평형을 확인하였다.

실험결과

전기전도도 값의 계산은 본 실험조건에 잘못는 다음과 같은 관계식을 사용하였다.

$$\sigma = \frac{1}{2\pi S} \times \frac{I}{V} \quad (1)$$

식 (1)에서 σ 는 전기전도도(ohm-cm^{-1}), I 는 시료에 흐르는 전류이며 V 는 시료에 걸리는 전위차이다. S 는 probe 간의 거리로서 $\text{edge}/S > 2$ 인 경우 σ 는 식 (1)에 따라 계산될 수 있다.

식 (1)에 따라 계산된 전기전도도 값, σ 는 다음과 같은 관계식⁴⁰으로 나타낼 수 있다.

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E/RT} \quad (2)$$

식 (2)의 양변에 대수를 취하고 10^3 을 곱하여 정

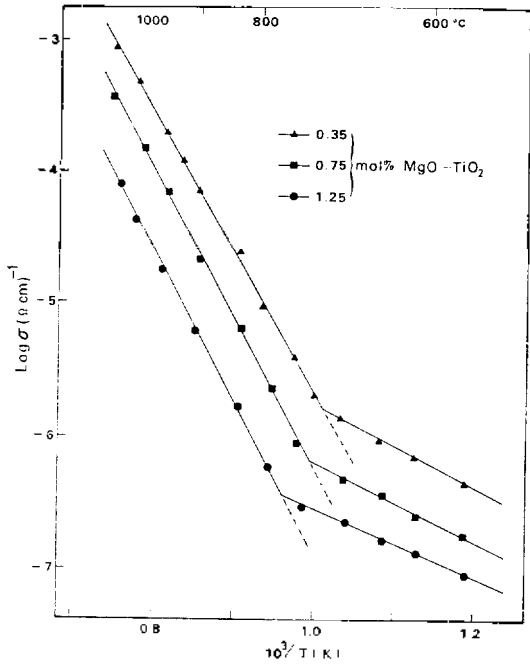


Fig. 2. Conductivity for the magnesium oxide-titanium dioxide system. Log conductivity vs. $1000/T$ at constant oxygen pressure of 4.00×10^{-6} atm.

리하면 다음과 같다.

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - E/2303 R(10^3/T) \quad (3)$$

식 (3)에서 $\log \sigma$ 를 $10^3/T$ 에 대하여 도식(plot)하면 전기전도도의 온도의 의존성을 알 수 있다. Fig. 1 및 2는 0.35, 0.75 및 1.25 mol% MgO-TiO₂계의 전기전도도 값을 2×10^{-1} 및 3×10^{-6} atm의 일정한 산소압력에서 식 (3)에 따라 도식한 것이다. Fig. 1 및 2에서 전기전도도는 온도가 상승함에 따라 증가하였으며 산소압력이 감소함에 따라 증가하였다. 그러나 전기전도도의 온도의존성에 있어서 온도의존성이 작은 영역과 큰 영역이 나타난다. 이 두 영역을 가르는 교차점(inflection)에서 기울기가 큰 영역을 본성, 기울기가 적은 영역을 외성이라 간주한다. 본성영역에서 전기전도에 필요한 활성화 에너지는 결합의 생성에너지 뿐만 아니라 전도체의 이동에 필요한 에너지까지를 포함한다. 그러나 외성영역에서는 단지 전도체의 이동에 필요한 에너지만이 활성화 에너지로 나타난다.

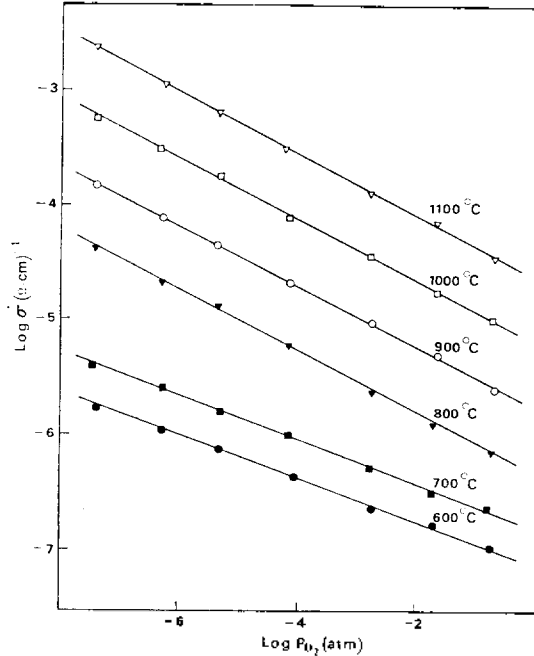


Fig. 3. Isotherms of conductivity of 0.35 mol% MgO-TiO₂ as a function of the partial pressure of oxygen.

Fig. 1 및 2에서 전기전도도는 이산화티탄에 첨가한 산화마그네슘의 양이 증가함에 따라 감소하였다. 전기전도도의 산소압력 의존성을 검토하기 위하여 $2 \times 10^{-8} \sim 3 \times 10^{-1}$ atm의 산소압력 범위에서 전기전도도를 측정하였다. 전기전도도의 산소압력 의존성에 관한 식은 다음과 같다.

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

식 (4)의 양변에 대수를 취하면 식 (5)와 같다.

$$\log \sigma = \log K(T) - \frac{1}{x} \log P_{O_2} \quad (5)$$

식 (5)에 의하여 $\log \sigma$ 를 $\log P_{O_2}$ 에 대하여 도식(plot)하면 그 각각의 기울기에서 x 값을 찾을 수 있고 x 값으로부터 전기전도도의 산소 압력의존성을 알 수 있다. Fig. 3~5는 이산화티탄에 첨가된 산화마그네슘의 모든 mol% 영역에서 전도도 값들을 방정식 (5)에 따라 도식한 것인데 전기전도도의 산소압력 의존성은 외성영역에서 산소압력의 $-\frac{1}{6}$ 승에 비례하고 본성영역에서 $-\frac{1}{4}$ 승에 비례한다.

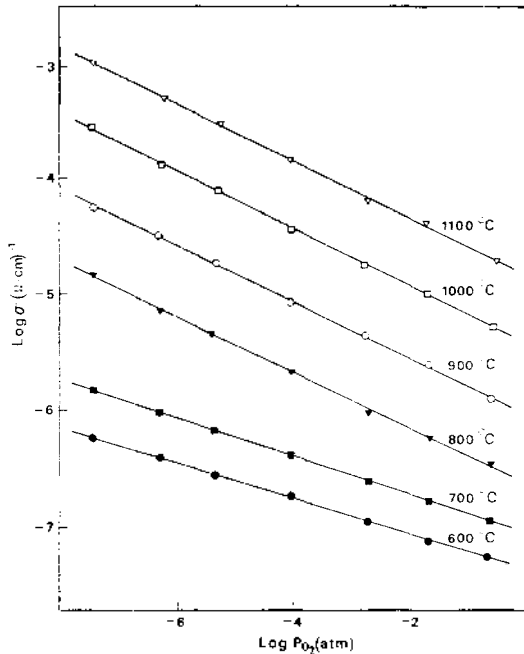


Fig. 4. Isotherms of conductivity of 0.75 mol% MgO-TiO₂ as a function of the partial pressure of oxygen.

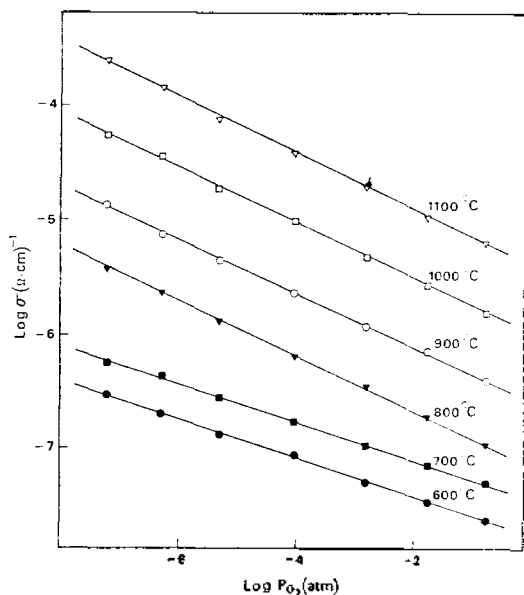


Fig. 5. Isotherms of conductivity of 1.25 mol% MgO-TiO₂ as a function of the partial pressure of oxygen.

고찰

이온 결정에서의 전기전도 메카니즘은 다음과

같다. 첫째로 전도띠로 활성화된 전자의 운동, 둘째로 원자간에서 전자구멍의 운동, 셋째로 양이온 또는 음이온들의 확산등이다. 처음 두가지 메카니즘을 보통 전자전도도라 하고 양이온 또는 음이온의 확산을 이온전도도라 한다.

이산화티탄에서의 전기전도체는 이미 전자인 것으로 잘 알려져 있다. 그러나 이들 전자들이 자유전자인가 아니면 국지화(localized) 되어 있는가 하는 문제를 해결하는 것은 매우 중요하다. 전기전도도와 Hall 계수(Hall coefficient)의 측정으로 부터 Becker and Hosler⁴¹는 낮은 온도에서 비화학양론(nonstoichiometric) 시료의 전기전도 메카니즘을 mixed-carrier conduction으로 보고하였다. 그러나 Blumenthal⁴² 등은 고온에서 환원하여 만든 시료의 전기저항을 측정하고 그 결과로부터 3+ 또는 4+로 이온화된 티타늄과 평형상태에 있는 전자가 자유로이 이동함으로써 전기전도를 나타낸다고 하였다. 이와는 대조적으로 Frederikse⁴³ 등은 ESR 연구에서 전자가 티타늄 이온에 trapped 되므로 자유로운 것이 아니라 polaron 상태로 존재하며 열적활성에 의하여 polaron 상태로 부터 전도띠로 이동한다고 보고한 바 있다.

이상의 연구자들의 결론을 종합하여 보면 다음과 같이 요약할 수 있다. 즉, 전자가 이동할 수 있는 가능한 방법은 첫째, 전자들은 열적활성에 의하여 한 상태에서 다른 상태로 이동해야 한다. 둘째, 만약 전자가 양이온에 polarized 되어 있다면 각각 다른 에너지 상태가 충분히 overlap 되어 polarized 되어 있는 전자가 이동될 수 있는 에너지띠를 만들어 주어야 한다. 셋째, 열적활성에 의하여 전자는 polarization으로부터 벗어나야 한다. 일반적으로 전자가 양이온에 polarized 되어 있는 시간이 길면 평균적자 polarization은 크고 따라서 결합에너지는 증가되어 전자는 국지화되기 쉽다. 그러나 온도가 증가하여 전자들이 양이온에 polarized 되는 시간이 짧으면 lattice polarization은 작고 전자들은 국지화되기 어렵다. 즉 lattice polarization의 감소로 인하여 결합 에너지는 작아지고 따라서 전자는 polaron state로 부터 자유로운 상태가 될 것

이다. 만약 전자가 국지화 되어 있다면 이 국지화된 전자를 전도띠로 활성화 시키기 위하여 활성화에너지는 클 것이며 전자가 국지화 되어 있지 않다면 활성화에너지는 적을 것이 예상된다. 다시 말하면 전기전도도의 온도의존성으로 부터 얻은 활성화 에너지로 부터 전자의 성질을 예측할 수 있다.

전기전도도의 온도의존(Temperature Dependence of Electrical Conductivity). 이산화티탄 단결정에 대하여 Cronmeyer⁴⁴는 774~1223K 범위에서 $\ln \sigma = 8.43 - 17600/T$, 1223~1673K 범위에서 $\ln \sigma = 11.30 - 21200/T$ 와 같은 전기전도도의 온도의존성에 관한 실험식을 얻은 바 있다. Rutile 다결정에 대하여 Gorelik⁴⁵는 380~490K에서 $\ln \sigma = 2.5 - 11700/T$ 와 같은 실험식을 발표한 바 있다. 이들의 실험식에 따르면 단결정이든 다결정이든 관계없이 전기전도도는 온도상승에 따라 증가한다.

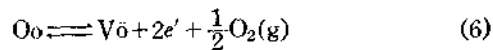
Travina and Mukhin⁴의 보고에 의하면 rutile의 금지대 에너지는 3.9~4.2eV로서 Cronmeyer³가 전기전도도의 온도의존 곡선의 기울기에서 구한 값, 1.84eV와 잘 일치된다.

본 연구에서는 모든 산소압력 범위에서 $\log \sigma$ vs. $1/T$ 에 대하여 도시하고 그 각각의 기울기로 부터 활성화에너지를 계산하였다. (예, Fig. 1 및 2) 계산된 활성화에너지의 평균값은 본성영역에서 1.94eV이며 외성영역에서 0.48eV이다. 여기서 중요한 사실은 산소압력과 첨가된 산화 마그네슘의 mol%에 관계없이 본성영역 및 외성영역에서 그 활성화에너지가 비슷한 값을 가진다는 사실이다. 얻어진 활성화에너지 값으로 부터 몇가지 사실을 제안할 수 있다. 산소압력과 첨가된 MgO의 mol%에 관계없이 본성영역과 외성영역에서의 전도도 메카니즘은 각각 같다. 외성영역에서의 활성화에너지는 전도체의 이동에 필요한 에너지에 비하여 대단히 크다. 왜냐하면 이산화티탄에서 주계준위는 전도띠로 부터 0.1~0.2eV^{41, 46}의 에너지갭을 가지고 있기 때문이다. 외성영역에서 관측된 활성화에너지(0.48 eV)와 보고된 에너지갭(0.1~0.2eV)^{41, 46}을 비교하면 본 연구에서의 활성화에너지는 다음과 같

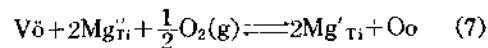
이 해석된다. 즉 0.48eV는 charge carrier의 generation에 필요한 에너지와 양이온에 polarized 된 carrier를 hopping 시키는데 필요한 에너지의 합으로 사료된다. 이와같은 해석이 맞다면 외성영역에서 이산화티탄의 전기전도도메카니즘은 polaronic component를 동반하며 carrier의 hopping에 필요한 에너지는 0.3~0.4eV로 사료된다.

반도체에서 생성될 수 있는 결함은 근본적으로 다음과 같다. (1) 음이온공위, (2) 양이온공위, (3) 틸새양이온 및 (4) 틸새음이온 등이다. 여기서 틸새 음이온은 산소이온이 될 수 있으나 (MgO-TiO₂ system) 산소이온의 반경(O²⁻ = 1.46Å)이 대단히 크므로 틸새공간으로 확산되기 어렵다. 또한 이산화티탄이 n-형 반도체이므로 양이온공위의 형성은 가정될 수 없다. 즉 MgO-TiO₂ system에서 양이온공위나 틸새음이온이 전도체로서 작용한다는 가정은 불가능하다.

외성영역에서 활성화에너지 값과 첨가된 MgO의 mol% 증가에 따라 전도도가 감소한다는 실험결과로 부터 다음과 같은 두개의 평형식을 가정할 수 있다.



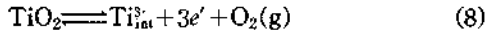
여기서 O_o는 lattice oxygen이며 V_o는 positively charged oxygen vacancy, e'는 negatively charged electron이다. 외성영역에서 전자가 전도체인 경우 MgO mol% 증가에 따라 전도도가 감소하므로 MgO 첨가는 positively charged oxygen vacancy의 감소를 일으킬 것이다.



평형식 (7)에서 Mg_{Ti}⁺⁺는 Ti⁴⁺ 자리(site)에 치환(substitution)된 마그네슘을 뜻하며 Ti⁴⁺에 대하여 Mg이 controlled valency principle에 따라 acceptor로서 작용하므로 formal negative charge로 나타낸 것이다.

본성영역에서는 활성화에너지와 전도도의 산소압력 의존성으로 부터 main defect가 산소공위로 사료되기 어렵고 틸새양이온으로 사료된다.

틈새양이온의 확산에 관한 평형식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



평형식 (8)에서 $\text{Ti}_{\text{int}}^{3+}$ 는 lattice site로 부터 틈새 자리로 확산된 틈새형 티탄이온이다.

전기전도도의 산소 압력의존 (Oxygen Pressure Dependence of Electrical Conductivity).

외성영역에서 x 값의 계산. 외성영역에서 main defect는 산소공위이고 carrier가 전자인 경우 전도도, σ 는 carrier의 농도에 비례한다. 평형식 (6)에서 평형상수, K_1 은 다음과 같다.

$$K_1 = [e']^2 [V\delta] \text{Po}_2^{1/2} \quad (9)$$

또한 평형식 (6)에서 $[e']$ 는 $2[V\delta]$ 와 같기 때문에 식 (9)는 다음과 같다.

$$K_1 = \frac{1}{2} [e']^3 \text{Po}_2^{1/2} \quad (10)$$

식 (10)을 carrier의 농도에 관한 식으로 고치면 다음과 같다.

$$[e'] = K_2 \text{Po}_2^{-1/6} \quad (11)$$

그런데 전기전도도, σ 는 carrier의 charge, q 와 mobility, μ 에 비례하므로 식 (11)과 $\sigma = [e']\mu q$ 와의 관계로부터

$$\sigma = K_3 \text{Po}_2^{-1/6} q \mu. \quad (12)$$

식 (12)에서 charge, q 와 mobility, μ 는 일정하므로 전기전도도는 다음과 같다.

$$\sigma = K' \text{Po}_2^{-1/6} \quad (13)$$

식 (13)에서 전기전도도는 외성영역에서 산소압력, Po_2 의 $-\frac{1}{6}$ 승에 비례함을 알 수 있다. 평형식 (6)에 의하여 이론적으로 계산한 전기전도도의 산소압력의존성, x 값이 Fig. 3~5에서 보는 바와같이 외성영역에서 실험값, $x \cong -\frac{1}{6}$ 과 같으므로 외성영역에서의 화학평형은 평형식 (6)과 같다는 결론을 지을 수 있다. 따라서 외성영역에서의 main defect는 산소공위이고 평형식 (7)에 따라 이미 첨가된 마그네슘이 산소공위와 recombination 하므로써 carrier 농도를 상당히 감소시

켰다. 실험결과에 의하면 산화마그네슘의 첨가 농도가 증가함에 따라 전도도가 감소하였으므로 평형식 (7)은 외성영역에서 산소공위가 main defect인 경우 실험결과를 만족시키는 식이다.

본성영역에서의 x 값 계산. 본성영역에서의 main defect는 틈새형 티탄이고 만약 Ti^{4+} interstitial이 main defect인 경우 $\sigma \propto \text{Po}_2^{-1/5}$ 과 같아야 한다. 그러나 실험결과 (Fig. 3~5)에 의하면 전기전도도는 산소압력의 $-\frac{1}{4}$ 승에 비례하므로 main defect는 Ti^{3+} interstitial로 간주된다. 즉, 평형식 (8)에서 평형상수 K_2 는 Henry's law에 의해 Ti^{3+} interstitial, 산소압력 및 전자의 농도에 비례한다.

$$K_2(T) = [\text{Ti}_{\text{int}}^{3+}] [e']^3 \text{Po}_2 \quad (14)$$

여기서 $[e'] = 3[\text{Ti}_{\text{int}}^{3+}]$ 이므로 식 (14)는 다음과 같다.

$$K_2(T) = 1/3 [e']^4 \text{Po}_2 \quad (15)$$

식 (15)을 $[e']$ 에 대한 식으로 고치면 식 (16)과 같다.

$$[e'] = K_3 \text{Po}_2^{-1/4} \quad (16)$$

전도도는 일정한 mobility, $\mu(t)$ 와 charge, q 에 대하여 electron의 농도에 비례하므로, 산소압력의 의존도에 대하여 식 (17)을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} \sigma &= [e'] q \mu(t) \\ \sigma &= K_3 \text{Po}_2^{-1/4} q \mu(t) \\ \sigma &= K_4 \text{Po}_2^{-1/4} \end{aligned} \quad (17)$$

평형식 (8)에 따라 이론적으로 계산한 전기전도도의 산소압력 의존도는 실험결과와 일치하므로 본성영역에서의 main defect는 Ti^{3+} interstitial이다.

전기전도도의 산소압력 의존에 관한 Assayag¹³의 실험결과는 순수한 이산화티탄에 대하여 $x = -\frac{1}{5}$ 을 900~1227°C에서 얻었으며 Kofstad¹⁰는 $x = -\frac{1}{6}$ 을 역시 고온부에서 얻은 바 있다. 그러나 본 연구에서 구한 $x = -\frac{1}{6}$, 즉 산소결함 모델은 Kofstad¹⁰의 온도영역과 틀리기 때문에 주

목된다. 이산화티탄에 low valenced cation 을 불순물로 첨가하지 않았을 경우에 고온부분에서의 결합모델은 Kofstad¹⁰와 Assayag¹³의 결과가 완전히 상치된다. 또한 Assayag¹³의 $x = -\frac{1}{5}$ 은 고온 영역에서 main defect 가 산소공위가 될 수 없고 titanium 4+ interstitial 이어야 하므로 본 연구에서의 titanium 3+ interstitial 과 다르다. 그러나 고온영역에서 lattice site 의 titanium ion 이 interstitial 로 확산할 수 있는 가능성에 대하여 본 연구결과는 Assayag¹³의 결과와 일치되며, 중요한 것은 interstitial 로 확산된 Ti⁴⁺가 본 연구에서는 Ti³⁺로 확인되었다는 중요한 결과를 제시할 수 있다.

인 용 문 헌

- L. E. Hollander, Jr., T. J. Diesel, and G. L. Vick, *Phys. Rev.*, **117**, 1469 (1960).
- A. F. Belkov, V. N. Belikov, and A. I. Bolavin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **4**, 546 (1968).
- D. C. Cronemeyer, *Phys. Rev.* **113**, 1222 (1959).
- T. S. Travina and Y. A. Mukhin, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Fiz.*, **9**, 74 (1966).
- S. Gasiorek and A. L. Birk, *Szklo Ceram.*, **18**, 210 (1967).
- K. Masaaki and I. Osamu, *Shin Nippon Denki Kiho*, **1**, 125 (1966).
- J. S. Choi, K. H. Kim, and S. R. Choi, *Inter. J. Chem. Kinetics*, **9**, 489 (1977).
- I. L. Mikhailova, I. S. Sazanova, and N. P. Keier, *Kinetika Kataliz*, **6**, 704 (1965).
- J. Rudolph, *Z. Naturforsch. A* **14**, 727 (1959).
- P. Kofstad, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 1579 (1962).
- A. Hippel, S. Kalnajs, and W. B. Westphal, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 779 (1962).
- T. Hurlen, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 365 (1959).
- P. Assayag, M. Dodem, and R. Faivre, *C. R. Acad. Sci., Paris*, **240**, 1212 (1955).
- H. P. R. Frederikse, *J. Appl. Phys. Suppl.*, **32**, 2211 (1961).
- J. S. Choi and K. H. Kim, *J. Phys. Chem.*, **80**, 666 (1976).
- F. J. Morin, *Phys. Rev.*, **83**, 1005 (1951).
- R. R. Heikes and W. D. Johnston, *J. Chem. Phys.*, **26**, 585 (1957).
- S. Van Houton, *J. Chem. Phys. Solids*, **17**, 7 (1960).
- R. R. Heikes, A. A. Maradudin, and R. C. Miller, *Ann. Phys.*, **8**, 733 (1963).
- M. Nachman, L. N. Cojocarn, and L. V. Ribo, *Phys. Status Solidi*, **8**, 733 (1965).
- V. P. Zhuze and A. I. Shelykh, *Fiz. Tverd. Tela*, **5**, 1756 (1963).
- Ya. M. Ksendzov, L. N. Anselm, L. L. Vasileva, and V. M. Lytysheva, *Fiz. Tverd. Tela*, **5**, 1537 (1963).
- M. Roilos and Nagels, *Solid State Commun.* **2**, 286 (1964).
- H. J. van Daal and A. J. Bosman, *Phys. Rev.*, **158**, 736 (1967).
- J. B. Goodenough, *J. Appl. Phys.*, **39**, 403 (1968).
- B. Fisher and J. B. Wagner, Jr., *Phys. Lett.*, **21**, 606 (1966).
- I. G. Austin, A. J. Springthorpe, B. A. Smith, and C. E. Turner, *Proc. Phys. Soc.*, **90**, 157 (1967).
- N. M. Tallan and D. S. Tannhauser, *Phys. Lett.*, **26A**, 131 (1968).
- J. Feinleib and D. Adler, *Phys. Rev. Lett.*, **21**, 1010 (1968).
- L. Friedman and T. Holstein, *Ann. Phys.*, **21**, 494 (1963).
- J. Schnakenberg, *Z. Phys.*, **185**, 123 (1965).
- J. Appel, *Solid State Phys.*, **21**, 193 (1968).
- I. G. Austin and N. F. Mott, *Adv. Phys.*, **19**, 41 (1969).
- H. Schmalzried, *J. Chem. Phys.*, **33**, 940 (1960).
- S. P. Mittoff, *J. Chem. Phys.*, **33**, 941 (1960).
- S. P. Mittoff, *ibid.*, **36**, 1385 (1962).
- S. P. Mittoff, *ibid.*, **41**, 2561 (1964).
- J. S. Choi, H. Y. Lee and K. H. Kim, *J. Phys. Chem.* **77**, 2430 (1973).
- J. S. Choi, Y. H. Kang, and K. H. Kim, *J. Phys. Chem.*, **81**, 2208 (1977).
- A. B. Lidiard, in *Encyclopedia of Physics*, Sprin-

- ger Verlag, Berlin, 1957, vol. 20, p. 264.
41. J. H. Becker and W. R. Hosler, *Phys. Rev.*, **137**, 1872 (1965).
 42. R. N. Blumenthal, J. Coburn, J. Baukus, and W. M. Hirthe, *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 643 (1966).
 43. H. P. R. Frederikse, W. R. Hosler, and J. H. Becker, Proceedings of the International Conference on Semiconductor Physics, 1960, Paper R7, p. 868.
 44. D. C. Cronmeyer, *Phys. Rev.*, **87**, 886 (1952).
 45. S. I. Gorelik, *J. Exptl. Theoret. Phys. U. S. S. R.*, **21**, 826 (1951).
 46. W. C. Dunlap, Jr., "An Introduction to semiconductor" Wiley, New York, N. Y., 1957, pp. 27-46.