

Rutile 단결정의 전기전도도 시간의존성 연구

김병국 · 박순자

서울대학교 무기재료공학과

(1988년 7월 9일 접수)

Studies on the Time Dependent Electrical Conductivity of Rutile Single Crystal

Byung-Kook Kim and Soon-Ja Park

Dept. of Inorg. Mat.'s Eng., S.N.U.

(Received July 9, 1988)

요 약

Rutile 단결정의 전기전도도 시간 의존성에 대하여 고찰하였다. 850°C, 모든 산소 분압에서 직류 전기전도도는 시간에 따라 감소하다가 일정한 값으로 안정되었으며 교류 전기전도도는 전혀 시간 의존성을 보이지 않았다. 이는 혼합 전도체인 TiO₂에 전자 전도체인 백금을 전극으로 사용함에 따른 공간 전하 분극에 기인하는 것으로 생각된다.

ABSTRACT

The phenomena that the electrical conductivity of rutile single crystal changes with time were investigated along the a and c crystallographic axes, at 850°C and P_{O_2} in the range of $1 \sim 10^{-18.5}$ atm. The D.C. conductivity decreased with and saturated some value after ca. 100 hours. But the A.C. conductivity showed no time dependence in the whole P_{O_2} range. These experimental results suggest that the time dependence of D.C. conductivity of rutile single crystal is due to space charge polarization effect; the electrode was Pt which is complete electronic conductor, while the sample was TiO₂ which is mixed conductor.

I. 서 론

최근 국내에서도 연비(fuel cost) 개선 및 배기 정화를 위하여 공연비(공기와 연료의 중량비, A/F ratio)를 검출함으로써 engine을 최적 상태로 control하는 system이 자동차에 사용되고 있다.¹⁾ 이 공연비를 검출하는 sensor에는 고체 전해질 산소 sensor와 산화물 반도체 산소 sensor가 있는데,²⁾ 고체 전해질 산소 sensor는 대기층과 배기 gas층간의 산소 분압차에 따라 발생하는 기전력을

이용하는 것인 반면에 산화물 반도체 산소 sensor는 소자의 전기 저항이 배기 gas의 산소 분압에 따라 변화하는 성질을 이용하는 것이다.

산화물 반도체 산소 sensor는 TiO₂, CoO, NiO, CeO₂, Nb₂O₅ 등이 있으며, 이들중 TiO₂가 이른 공연비를 검출하는 sensor로써 널리 연구 개발되었다.³⁻⁵⁾ 현재 실용화되고 있는 것은 ZrO₂로 대표되는 고체 전해질 산소 sensor이지만 이 TiO₂ 산소 sensor는 고체 전해질 산소 sensor에 비해 구조가 단순하고 소형화할 수 있으며 값이

싸다는 장점이 있으므로 앞으로 ZrO_2 를 대체할 유망한 소자라 할 수 있겠다.⁹⁾ 그러나 TiO_2 는 주어진 온도와 산소 분압에서 소자가 분위기와 평형을 이룬 후에 전제를 가해 주는 시간에 따라 그 전기 전도도가 바뀐다고 알려져 있어 실용화에 많은 문제점이 되고 있으며 아직 그 뚜렷한 기구가 제시되지 않고 있는 실정이다.⁶⁻⁹⁾ Raalte⁷⁾는 TiO_2 단결정에 Ti 전극을 부착하여 직류 400 V를 부과하였을 때 0~10,000 분 사이에서 관찰되는 초기의 전도도감소를 전극과 소자사이에 space charge가 $6 C/m^2$ 정도 축적되는 결과라 설명하였다. 또 Whitehurst⁸⁾ 등은 TiO_2 소결체와 단결정을 시편으로 사용하였으며 단결정, 소결체 모두 시간의존성이 있음을 관찰하였다. 그는 불순물로서 Al_2O_3 가 첨가된 시편은 전기전도도 시간의존성이 없다는 사실과 760 torr와 10^{-7} torr에서 측정된 결과 분위기 영향을 받지 않는다는 사실을 밝혀내고 전기전도도의 시간의존성은 소자내부에 전하가 축적되기 때문일 것이라고 주장하였다. 그러나 조운조⁹⁾는 TiO_2 소결체의 전기전도도를 배기 가스 온도인 850°C에서 측정된 결과 Al_2O_3 가 불순물로서 존재함에도 불구하고 산소분압에 관계없이 전기전도도의 시간의존성을 관찰하였으며 이 현상이 고온에서의 산소흡탈착이나 소자 Bulk 내부의 전하축적과 무관함을 주장하였다.

이에 본 실험에서는 TiO_2 단결정의 전기전도도 시간의존성과 전기전도도의 산소분압 의존성을 측정함으로써 그러한 현상의 원인을 규명하고자 하였다.

II. 실험 방법

본 실험에서는 zone melting 법으로 제조한 고순도 TiO_2 단결정을 사용하였다. 우선 이 단결정을 미분쇄한 후 X-ray powder diffraction pattern을 구하였고, 또 단결정의 축 방향을 확인하기 위해 단결정을 절단한 후 X-ray diffraction pattern을 구하였다. 전극으로는 0.3 mm ϕ 백금선을 사용했으며 직육면체로 절단한 시편 모서리에 작은 V자 홈을 판 후 감아서 교았다.¹⁰⁾ 산소 분압은 O_2-N_2 gas 또는 CO_2-CO gas를 혼합하여 조절하였다. 이 혼합 gas는 Fe- Al_2O_3 계 촉매가 들어있는 예열로에서 예열시킨 후¹¹⁾ main furnace를 통과시켰으며 이때의 산소 분압은 Calcia Stabilized Zirconia Cell을 사용하여 측정하였다. 전기 전도도는 850°C에서 시편이 분위기와 평형을 이룬 후 A.C. 2 probe 방법 및 D.C. 4 probe

방법으로 측정하였다.¹⁰⁾ D.C. 4 probe 방법에서는 외부전극에 전류를 연속적으로 흘리면서 내부 전극간의 전압 강하를 10 초 간격으로 측정하였으며, A.C. 2 probe 방법에서는 시편 내부 전극간의 저항을 Complex Impedance Method로 구하였다.¹²⁾

III. 결과 및 고찰

Fig.1에 고순도 단결정의 X-ray powder diffraction pattern과 각 축방향으로 절단한 후의 X-ray diffraction pattern을 나타내었다. 단결정의 phase는 모두 rutile이었으며 anatase나 brookite 등은 존재하지 않았다. Fig.2는 850°C, 각 산소 분압에서 D.C. 4 probe 방법으로 측정된 전기 전도도의 시간 의존성을 나타낸 graph이다. D.C. 4 probe 방법으로 측정된 전기 전도도는 산소 분압에 상관없이 모든 경우에 시간 의존성이 관찰되었으며 초기에는 전기 전도도가 크게 감소하다가 시간이 갈수록 감소분 $\Delta\sigma$ 가 점차 작아지는 양상을 보여주고 있다. 또, 산소 분압이 낮을수록 전기 전도도가 크고 전제를 걸어준 순간의 전기 전도도가 클수록 전기전도도의 감소분 $\Delta\sigma$ 가 컸던 것 등 전기 전도도의 감소분 $\Delta\sigma$ 의 절대적인 크기는 산소 분압에 직접적 연관을 가지고 있는 것이 관찰되었다.

그러나 전제를 걸어 준 순간의 전기 전도도를 σ_1 라 하고 일정한 시간이 지난 후의 전기 전도도를 σ_2 라고 했을 때,

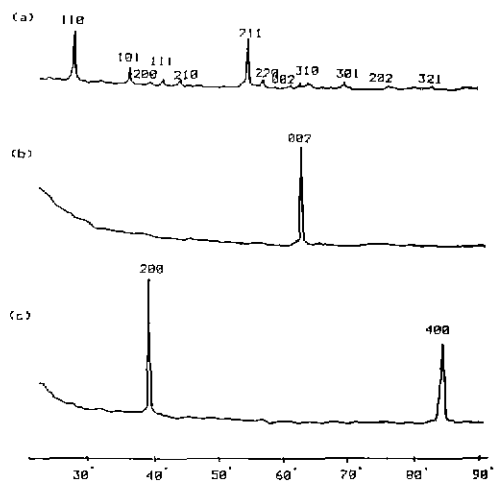
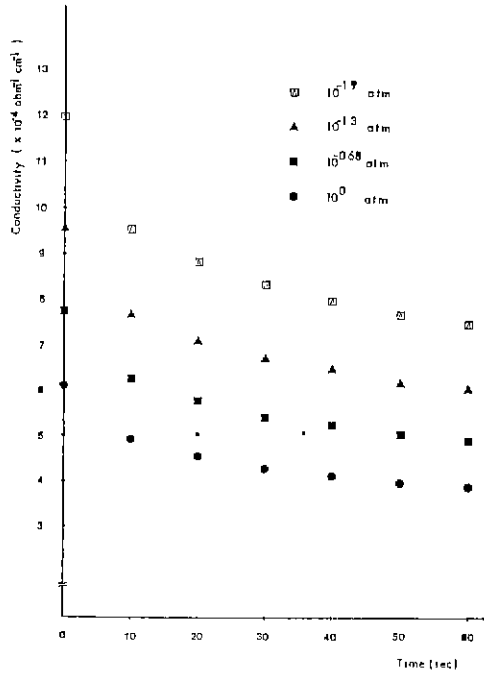
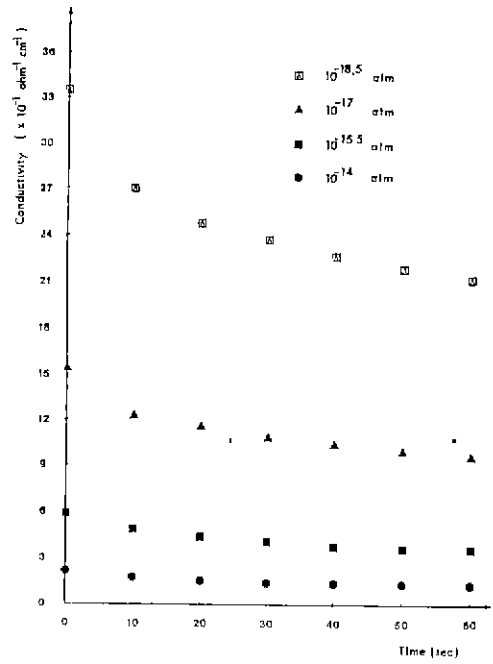


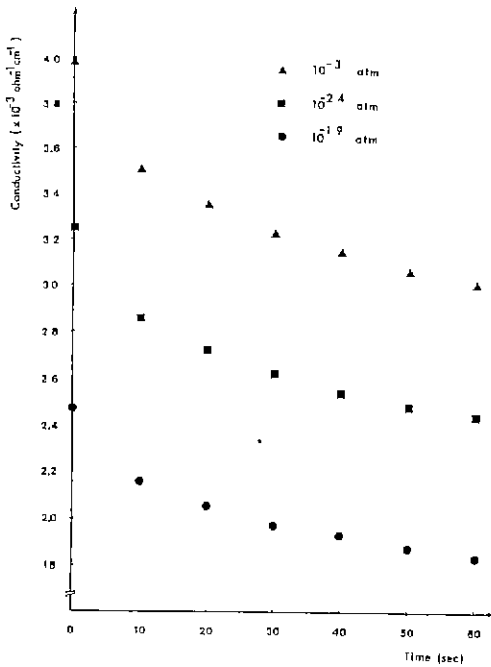
Fig.1. X-ray diffraction pattern of TiO_2 for (a) the powder, (b) the single crystal along "c" axis, and (c) the single crystal along "a" axis



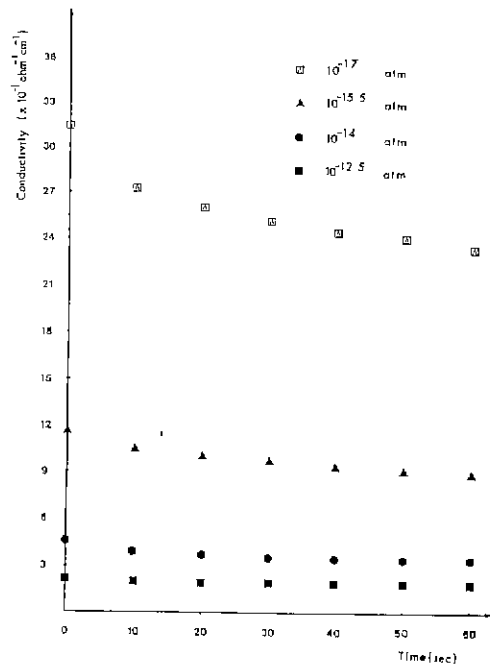
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 2. Time dependent D.C. conductivity of rutile single crystal at 850°C when the field is applied along (a), (b) "a" direction, and (c), (d) "c" direction

σ_i/σ_0 를 전기전도도 감소율이라 하면 이 전기전도도 감소율 σ_i/σ_0 는 각 시편 내에서 σ_0 나 $\Delta\sigma$ 의 절대적인 크기, 즉 산소 분압에 상관없이 일정한 값을 가졌다. Fig. 3은 850°C, 모든 산소 분압 영역($1 \sim 10^{-18}$ atm)에서의 감소율을 시간에 대해 plot 한 graph로써 전류를 흘리는 방향이 a축일 때보다 c축일 경우에 전기 전도도 감소율 σ_i/σ_0 가 더 작음을 나타낸다. 이 그림으로부터 전기전도도 감소율 σ_i/σ_0 는 전류를 흘리는 결정학적인 축 방향에 의해서 결정되는 것이고, 따라서 rutile 단결정에 있어서의 적류 전기전도도 시간 의존성은 전류를 흘리는 결정학적인 축 방향에 의해서만 결정되는 bulk effect임을 추정할 수 있다.

이러한 가설의 타당성을 입증하기 위해 시편의 크기를 바꾸어가며 동일한 실험을 수행하였으며 Tab. 1에 각 시

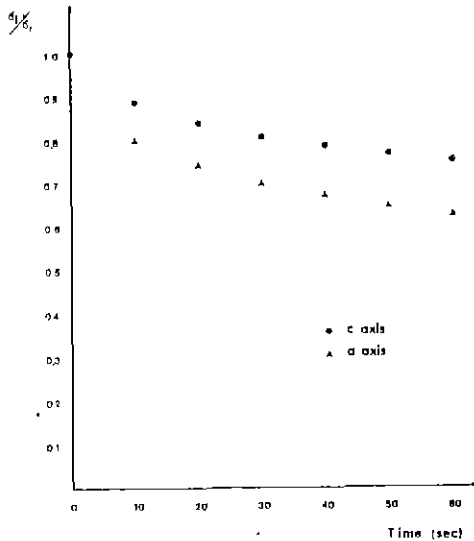


Fig. 3. Time dependence of σ_i/σ_0 values of rutile single crystal along "a" and "c" direction at 850°C and P_{O_2} in the range of $1 \sim 10^{-18}$ atm

Table 1. Dimension & Surface area of Samples

Sample Number	Cross Sectional Area (mm ²)	Spacing between Inner probe (mm)	Surface area (mm ²)
a 1	1.456 ± 0.020	5.09 ± 0.14	25.31 ± 0.73
c 1	1.475 ± 0.023	5.10 ± 0.13	25.53 ± 0.70
c 2	2.133 ± 0.026	5.06 ± 0.13	30.06 ± 0.81
c 3	5.588 ± 0.050	5.04 ± 0.13	52.04 ± 1.36

편의 크기와 표면적을 나타내었다. 이러한 가설의 타당성이 입증되기 위해서는 시편의 크기나 단면적 등에 상관없이 단지 축 방향에 의해서만 σ_i/σ_0 값이 결정되어야 할 것이다. Tab. 2는 Tab. 1과 같이 크기가 서로 다른 시편에서 관찰된 σ_i/σ_0 값을 나타낸 것으로 시편의 단면적이나 표면적 등에 관계없이 전류를 흘리는 결정학적인 축의 방향이 같으면 σ_i/σ_0 는 오차 범위 내에서 같은 값을 가짐을 알 수 있다. 따라서 rutile 단결정에 있어서의 D.C. 전기 전도도 시간 의존성은 surface effect가 제거되지 않은, bulk effect임을 알 수 있다. Fig. 4는 850°C, 산소 분압 1 atm에서 측정된 D.C. 저항의 시간 의존성이다. 전류를 흘리는 결정학적인 축 방향에 상관없이 모두 saturation 되었으며 saturation에 소요되는 시간은 c축일 경우에 약 80 시간, a축일 경우에 약 120 시간 정도였다.

Fig. 5는 Sample의 두 inner probe간 저항을 측정하기 위해 A.C. 2 probe 방법을 사용하여 구한 complex impedance plot로써, 측정을 수행한 온도 및 산소 분압 등은 D.C. 4 probe 방법과 동일하게 조절하였다. 이 방법으로는 시편 자체의 저항 성분을 정확하게 측정할 수는 없었지만 모든 실험 과정을 통하여 A.C. 2 probe 방법으로 구한 impedance 값 Z 및 저항 R, capacitance C 값은 경시 변화 현상을 보이지 않았으며 impedance Z 값과 phase angle θ 로부터 plot 한 complex impedance plot도 전혀

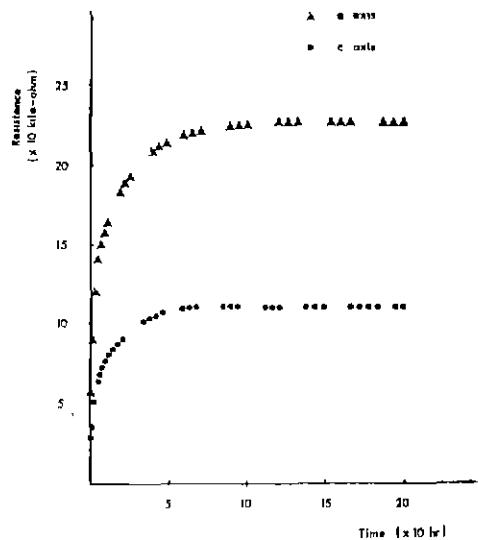


Fig. 4. Time dependent D.C. resistance of rutile single crystal along "a" and "c" direction at 850°C and $P_{O_2} = 1$ atm

Table 2. σ_t/σ_1 Values of Three Different Samples that have Different Size and Surface area at 850°C and P_{O_2} in the Range of $1 \sim 10^{-18}$ atm

Time(sec) \ Sample #	0	10	20	30	40	50	60
c 1	1.000	0.081 ±0.008	0.840 ±0.009	0.811 ±0.009	0.789 ±0.011	0.770 ±0.010	0.753 ±0.011
c 2	1.000	0.881 ±0.006	0.840 ±0.006	0.811 ±0.006	0.788 ±0.008	0.769 ±0.007	0.752 ±0.007
c 3	1.000	0.879 ±0.007	0.838 ±0.007	0.809 ±0.007	0.788 ±0.005	0.768 ±0.006	0.751 ±0.005

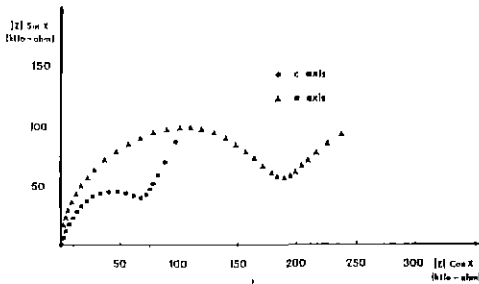


Fig. 5. Complex impedance plot of rutile single crystal along "a" and "c" direction at 850°C and $P_{O_2} = 1$ atm

시간 의존성을 보이지 않고 A.C.전계를 걸어 주는 순간부터 안정된 값을 보였다.

이와 같이 rutile 단결정에 있어서의 A.C. 전기전도도는 시간의존성 현상이 없고 D.C. 전기전도도는 시간이 흐름에 따라 일정한 전기 전도도 값으로 saturation 되는 양상은 D.C. 전기전도도의 시간의존성 현상이 어떤 polarization에 기인할 것이라는 사실을 시사해 준다고 할 수 있겠다. 실제 TiO_2 에 있어서의 charge carrier는 titanium ion, oxygen ion 및 전자 등을 생각할 수 있으나 oxygen ion의 확산 속도가 titanium ion보다 훨씬 느리므로¹³⁾ 전기전도는 전자와 titanium ion에 의해 일어난다고 생각할 수 있다. 본 실험에서는 이와같은 혼합 전도체 (mixed conductor)에 완전한 전자 전도체 (complete electronic conductor)인 백금선을 전극으로 사용했으므로 이 전극은 titanium ion에 대해서는 blocking electrode¹⁴⁾이다. 그러므로 D.C. 전계를 걸어줌에 따라 titanium ion은 음극쪽으로 몰리게되어 음극쪽에는 질량

증가 (mass gain)가 생기게 되고 양극쪽에는 질량 감소 (mass loss)가 생기게 된다. 따라서 음극과 양극 사이에 titanium ion의 농도 구배 (concentration gradient)가 유발되어 음극쪽에서 양극쪽으로 titanium ion의 확산이 일어나게 되고 이때 polarization에 의한 titanium ion의 flux (J_{p-n})와 농도 구배에 의한 titanium ion의 flux (J_{n-p})가 같아진다면 D.C. 전기 전도도는 saturation에 이르게 된다. 이와같이 rutile 단결정에 있어서의 D.C. 전기전도도 시간의존성 현상은 혼합 전도체 (mixed conductor)인 TiO_2 에 전자 전도체 (electronic conductor)인 백금선을 전극으로 사용함에 따른 titanium ion의 space charge polarization에 기인하는 것이라고 생각된다.

IV. 결론

이러한 space charge polarization에 기인하는 D.C. 전기전도도 시간 의존성을 없애려면 titanium 같은 reversible electrode¹⁴⁾를 사용함으로써 titanium ion과 전자가 모두 전기 전도에 기여할 수 있게하는 방법이 있으나 금속 titanium은 자동차 배기 gas 중의 산소 분압에서 쉽게 산화되는 문제점을 안고 있다. 이렇게 TiO_2 를 자동차 배기 gas 감지 소자로 사용할 때는 분위기에 영향을 받지 않고 산화되지 않는 백금 전극을 사용하는 것이 불가피하므로 A.C. 전기 전도도를 측정함으로써 그 산소 분압을 추정하는 것이 최선의 방법이라고 생각된다.

V. 후 기

이 연구의 일부가 '88년도 문교부 신소재 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다. 본 연구에 쓰

인 TiO₂ 단결정은 일본 Chichibu Cement Co. Ltd.의 제품이며 특히 유익한 토의에 참여하여 주신 당사 Masafumi Igarashi 씨에게 깊은 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. K. Uchida, R. Okubo and M. Kawai, "Development of TOYOTA O₂ Sensor", *Toyota Eng.*, **28**(1), 99, 1978.
2. P. McGeehin, "The Use of Electrical Ceramic Devices to Control Internal Combustion Engines", *J. Brit. Ceram. Soc.*, **80**(2), 80, 1981.
3. S. Hirasaki, "Oxygen Sensor", in *Sensor Device Handbook*, 정보 조사회편, Japan, 1983, pp. 314-316.
4. T. Y. Tien, H. L. Stadler, E. F. Gibbons and P. J. Zacmanidis, "TiO₂ as an Air to Fuel Ratio Sensor for Automobile Exhausts", *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **54**(3), 280, 1975.
5. A. L. Micheli, "Fabrication and Performance Evaluation of a Titania Automotive Exhaust Gas Sensor", *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **63**(5), 694, 1984.
6. M. G. Harwood, "Variation with Time of the Electrical Conductivity of Rutile", *Brit. J. Appl. Phys.*, **16**, 1493, 1965.
7. J. A. van Raalte, "Conduction Phenomena in Rutile Single Crystals", *J. Appl. Phys.*, **36**(11), 3365, 1965.
8. H. B. Whitehurst, J. J. Morrison, F. L. English, B. M. Warmkessel and C. J. Kevane, "Time Dependent Conductivity in Titanium Dioxide", *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 861, 1967.
9. 조운조, "Rutile 소결체의 전기전도도 경시 변화 연구", 서울대학교 석사 학위 논문, 1986.
10. R. N. Blumenthal and M. A. Seitz, "Experimental Techniques", in *Electrical Conductivity in Ceramics and Glass, Part A*, N. M. Tallan, ed., Marcel Dekker, New York, 1983, pp. 35-178.
11. N. Kimizuka and E. Takayama, "Modified Mixed-Gas Flow Method for Controlling the Oxygen Partial Pressure in a Furnace, using a CO-CO₂ System", *Rev. Sci. Instrum.*, **52**(4), 625, 1981.
12. 한응학, "TiO₂-V₂O₅ Humidity Sensor의 미세구조와 전기적 특성에 관한 연구", 서울 대학교 석사 학위 논문, 1987.
13. H. J. Matzke, "Diffusion in Nonstoichiometric Oxides", in *Nonstoichiometric Oxides*, O. T. Sorensen ed., Academic Press, New York, 1981, pp. 198-210.
14. C. Wagner, "Equations for transport in Solid Oxides and Sulfides of Transition Metals", *Progr. Sol. State. Chem.*, **10**(1), 3, 1975.