

## Nb를 첨가한 TiO<sub>2</sub>의 전기적 성질 및 결함형태

이순일 · 백승봉 · 김명호  
창원대학교 세라믹공학과  
(1999년 9월 2일 접수)

### Electrical Properties and Defect Types of Nb-doped TiO<sub>2</sub>

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

Department of Ceramics Engineering, Changwon National University,  
Changwon 641-773 Korea  
(Received September 2, 1999)

#### 초 특

0.05~4.0 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 TiO<sub>2</sub>에서 점결합의 성질과 전기적 특성을 연구하기 위해 10<sup>-17</sup>~10<sup>0</sup> atm의 산소분압 (P<sub>O<sub>2</sub></sub>) 범위 및 1100~1300°C의 온도범위에서 전기전도도(σ)를 측정하였다. 전기전도도의 산소분압 의존성(logσ/logP<sub>O<sub>2</sub></sub>)은 1100°C이상에서 4영역으로 구분되어 다음과 같은 결함구역을 제안하였다. 1) 확장결함인 Magneli상 영역, 2) 고유결함이 지배적인 환원된 rutile영역, 3) 전기전도도가 산소분압에 무관한 준화학양론적인 영역, 4) 순수한 rutile에서는 나타나지 않는 과화학양론적인 영역으로 나타났으며, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 TiO<sub>2</sub>의 전기전도도는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량, 산소분압, 온도에 영향을 받았다

#### ABSTRACT

The electrical conductivity(σ) of TiO<sub>2</sub> doped with 0.05~4.0 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was measured in the oxygen partial pressure range of 10<sup>-17</sup> to 10<sup>0</sup> atm and temperature range of 1100 to 1300°C to investigate the electrical properties and defect types. The oxygen partial pressure dependence of the electrical conductivity (logσ/logP<sub>O<sub>2</sub></sub>) above 1100°C was divided into the four regions. From these experimental results, the following defect regions were proposed: 1) Magneli phase(extended defect), 2) reduced rutile region where intrinsic defect predominates, 3) nearly stoichiometric region which is independent on the oxygen partial pressure, and 4) overstoichiometric region which is not observed in pure TiO<sub>2</sub>. The electrical conductivity of Nb-doped TiO<sub>2</sub> depended on the doping content, the oxygen partial pressure, and the measuring temperature.

**Key words :** TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Defect types, Electrical conductivity, Charge compensation

#### 1. 서 론

TiO<sub>2</sub>는 광촉매(photocatalyst), 산소센서, 산화물 전극, 비리스터(varistor), 유전박막(dielectric thin film) 등의 폭 넓은 응용범위에 활용되기 때문에 고온에서 형성되는 TiO<sub>2</sub>의 결함형태, 이온의 확산속도와 전기전도 기구를 규명하기 위하여 thermogravimetry,<sup>1,2)</sup> diffusion,<sup>3,5)</sup> EPR<sup>6)</sup> 및 전기전도도에 의한 방법<sup>7,9)</sup>으로 많은 연구가 진행되어 왔다.

비화학양론성 TiO<sub>2,x</sub>에서 전기적 거동이 복잡한 이유는 각 결함반응의 평형이 동시에 일어나고, 주된결함이 산소분압에 따라 변하기 때문이다. 그리고 이종 원자가(allovalent) 용질이 이온결합, 전자나 홀, 또는 이온과 전자의 혼합에 의해 전하가 보상될 수 있기 때문에 연구방

법과 실험조건에 따라 연구자간에 아직도 많은 논란이 되고 있다.

TiO<sub>2</sub>에서 우세한 전하보상기구는 용질의 농도 산소분압, 온도에 의존하는데 지금까지 보고된 연구결과에 의하면,<sup>10-16)</sup> TiO<sub>2</sub>에서 주된 결함형태는 산소 빈자리(V<sub>O</sub><sup>••</sup>), Ti 침입(Ti<sub>i</sub><sup>••</sup>), 전자(e<sup>-</sup>), 홀(h<sup>+</sup>), Ti 빈자리 V<sub>Ti</sub><sup>••••</sup>, 치환결합 등이다. 하지만 각각의 의존성에 따라 제안된 결함의 형태에 있어서는 상이한 견해들을 보이고 있다. 1100°C이상의 낮은 산소분압에서 Balachandran<sup>7)</sup>은 산소 빈자리를, Baumard<sup>10,11)</sup>와 Dirstine<sup>17,18)</sup> 등은 Ti침입을 제안하였다. 그러므로, 본 연구에서는 Nb의 첨가량에 따른 전기적 특성과 1100°C~1300°C 온도범위에서 산소분압을 변화시키면서 전기적 특성을 체계적으로 조사하여 결함형태를 규명하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서 사용한 출발원료로는 Johnson Matthey사의  $Nb_2O_5$  (99.9985%)와  $TiO_2$  (rutile, 99.99%)를 사용하였다. 0.05, 0.2, 0.6, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0 mol%의  $Nb_2O_5$ 를 각각의 wt%로 평량하여 혼합하였고, 결합제(binder)로 3 wt% PVA 5.0767 g와 증류수 20 ml를 넣고,  $ZrO_2$  ball을 사용하여 습식 혼합 분쇄한 후, 건식 혼합 분쇄하여 60 mesh(250  $\mu$ m)의 체로 체질하였다. 준비된 시료를 1.6 g씩 평량한 후,  $0.2 \times 3 \times 1$  cm의 펠렛 모양으로 2500 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력에서 성형하였다.

소결 도중에 지르코니아 또는 알루미늄의 확산으로 인해 오염될 가능성이 있기 때문에 성형된 시편을 4층으로 쌓아서 소결한 후, 가운데 시편을 전도 측정에 사용하였다. 소결조건은 성형된 시편의 결합제 및 유기물을 제거하기 위하여 600°C에서 30분간 유지하고, 대기 중에서 승온시켜 1400°C에서 10시간 동안 유지한 후에 로빙시켰다. 전극처리하는 시편에 원하는 간격으로 Pt paste (Engelhard #6082)를 도포하여 100°C에서 2시간 동안 건조하고, 900°C에서 15분간 열처리 하였다.

$Nb_2O_5$  첨가량에 따른 미세구조 관찰을 위해 Scanning Electron Microscopy(Hitachi, S-2400)를 이용했고, 2차상의 형성을 관찰하기 위해 X-ray 회절(X' Pert APD system, Philips)을 이용하여 상형성 여부를 조사하였다. X선 원은 Cu K $\alpha$  선( $\lambda=1.54056\text{\AA}$ )을 이용하고, 관전압 35 KV 및 관전류 25 mA로  $2\theta=20\sim 80^\circ$ 의 범위에서 측정하였다.

전기전도도 측정은 전형적인 4탐침법으로 micro ohm meter(HP34420A Nano volt)를 이용하여 저항을 측정 후 아래와 같은 관계식에 의해 전도도로 환산하였다.

$$\sigma = \frac{l}{R \times A}$$

여기서, R은 저항[ $\Omega$ ], A는 시편의 단면적[m<sup>2</sup>], l은 전극 사이의 거리[m]를 나타낸다.

산소분압을 조절하기 위해 Ar, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 가스를 사용하였다. 높은 산소 분압에서는 Ar(순도 99.999%)과 O<sub>2</sub>(순도 99.999%) 가스의 혼합비를 이용하여 산소 분압을 결정했고, 낮은 산소 분압은 H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Ar 혼합가스를 이용하여 설정했다. 혼합가스의 주입 경로는 Fig. 1에 나타내었다.

기전력(emf)을 측정하기 위해 CaO 안정화 지르코니아 튜브의 양면에 다공질의 Pt 전극을 부착하여 튜브의 내부에는 대기압에 해당하는 산소분압  $PO_2^I$ 를 흐르게 하고, 외부에는 구하고자하는 산소분압  $PO_2^{II}$ 를 접촉시켜 측정된 기전력을 Nernst관계식에 의해 산소분압으로 환

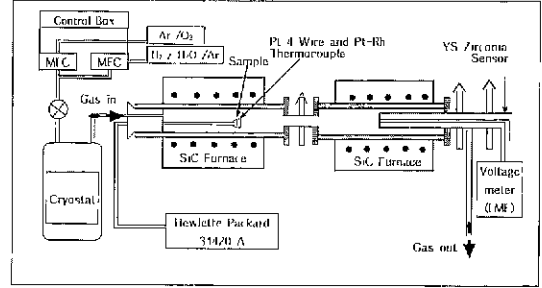


Fig. 1. Apparatus for measuring the electrical conductivity in oxygen partial pressure.

산하였다.

본 실험 장치는 Fig. 1에 나타낸 것처럼 가스의 유량을 조절하는 MFC부분, 시편의 온도 분위기를 조절하는 로, 산소분압을 측정하기 위한  $ZrO_2$  센서의 기전력(emf)을 측정하는 부분으로 구성되어 있다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. $Nb_2O_5$ 를 첨가한 $TiO_2$ 의 미세구조

Fig. 2에서는 1400°C의 대기중에서 10시간 동안 소결한 시편의 결정립 크기 변화를  $Nb_2O_5$ 의 첨가량에 따라 나타내었다.  $WO_3$ 를 첨가한 경우<sup>19)</sup>와는 달리 액상이 존재하지 않기 때문에 고상소결에 의한 결정립 성장을 보이고 있었다. 이것은 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 소결온도인 1400°C에서는 액상이 존재하지 않고 1470°C이상에서 존재하기 때문이다 따라서, 고상소결에 의해 입체가 다각형을 이루면서 소결됨을 볼 수 있었고,  $Nb_2O_5$ 의 첨가량이 증가할수록 결정립의 크기는 증가하였다.

$Nb_2O_5$ 를 첨가한 경우 2차상의 형성, 입계 또는 입내에 고용체로 형성되는지를 확인 하기 위해 순수한  $TiO_2$  및  $Nb_2O_5$ 를 첨가한  $TiO_2$ 의 시편에 대한 X-ray 회절 패턴에 대한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 첨가량이 증가하여도 모든 시편에 대해서 순수한  $TiO_2$ 와 같은 피크를 보여주고 있는데, 이는 이온반경이 0.064 nm인  $Nb^{5+}$  양이온이 0.061 nm인  $Ti^{4+}$  양이온 자리에 완전히 고용되기 때문에 4.0 mol%까지  $Nb_2O_5$  및 2차상에 대한 피크는 발견할 수 없었다.

### 3.2. $Nb_2O_5$ 를 첨가한 $TiO_2$ 에서의 전기전도도

$Nb_2O_5$ 를 첨가한  $TiO_2$ 에서 전기전도도의 산소분압 의존성과 온도 의존성에 대한 변화를 Fig. 6과 7에 나타냈다. 순수한 rutile의 경우, 1100°C이상에서 전기전도도는 Magneli영역을 제외한 나머지 측정 산소분압 범위에서 -1/5의 산소분압( $PO_2$ ) 의존성을 보였다.<sup>20)</sup> 그러나  $Nb_2O_5$ 를 첨가한  $TiO_2$ 에서는 측정된 온도 및 산소분압 영역에

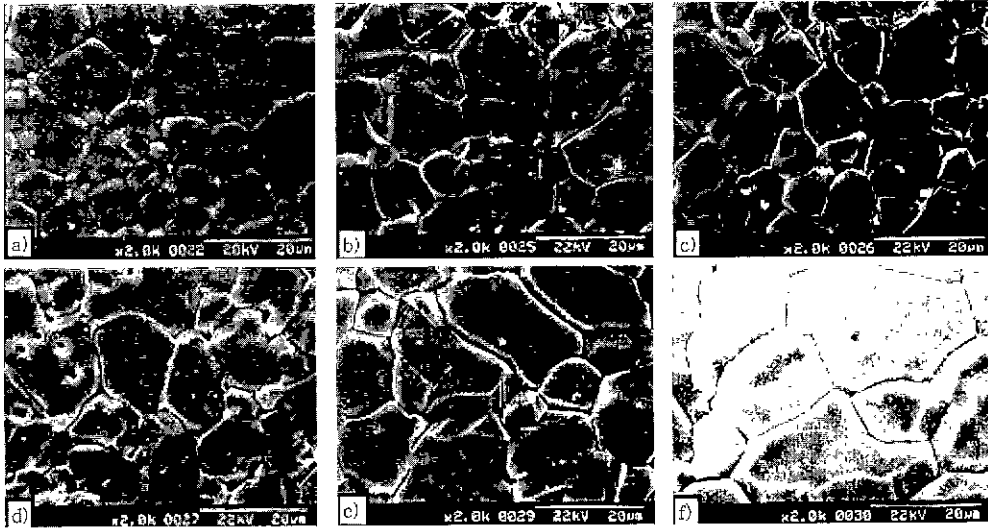


Fig. 2. Scanning electron micrographs of (a) 0.2 mol%, (b) 0.6 mol%, (c) 1.0 mol%, (d) 1.5 mol% and (e) 3.0 mol%, and (f) 4.0 mol% Nb-doped TiO<sub>2</sub> ceramics sintered at 1400°C for 10 h in air.

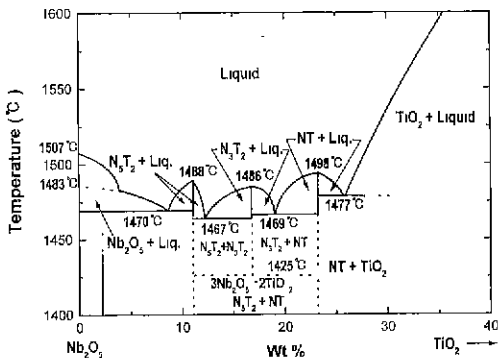


Fig. 3. Phase diagram of TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

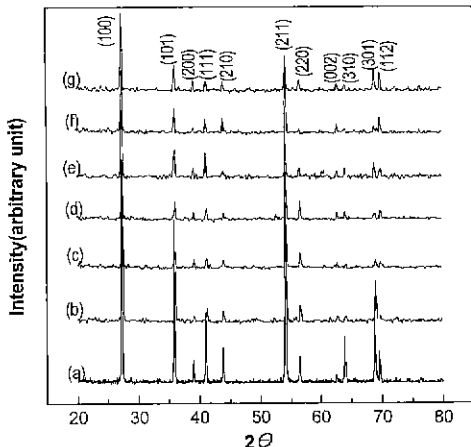


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of (a) undoped, (b) 0.05 mol%, (c) 0.2 mol%, (d) 0.6 mol%. (e) 1.5 mol% (f) 3.0 mol% and (g) 4.0 mol% Nb-doped TiO<sub>2</sub>

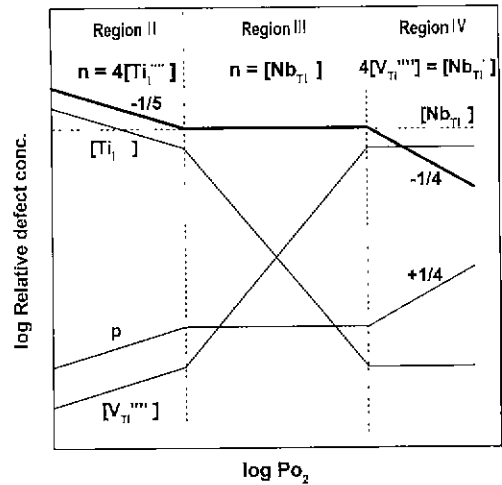


Fig. 5. The variation of the defect concentrations versus oxygen partial pressure in Nb<sup>5+</sup> doped rutile.

따라 -1/5, 0, -1/4의 상이한 의존성을 나타내었다. 따라서, 전기전도도의 산소분압 의존성은 4가지 영역인 I, II, III 및 IV 영역으로 구분될 수 있는데, 이 영역들은 각각 Magneil상(Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>), 환원된 rutile(TiO<sub>2-x</sub>), 준화학양론 (nearly stoichiometric), 과화학양론 (overstoichiometric)의 고용체로 구분하여 생성된 결정형태와 전하보상기구를 설명할 수 있다. Fig. 5에는 영역별로 결함의 산소분압 의존성에 대한 Kröger-Vink diagram을 나타내었다.

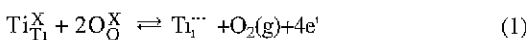
3.2.1. 영역 I

전기전도도의 온도 및 산소분압 의존성이 현저하게 나타나는 영역으로 일반적인 점결함과는 달리 CSP (Cry-

stallographic Shear Plane)의 형태로 확장결합(extended defects)을 형성하게 되는데, 이는 고용체에서 점결합들은 전기적으로 하전되어 있어서 주로 coulomb의 힘에 의해 결합 결합체(association)를 형성하게 하는 결합 에너지를 갖기 때문이다. 여기서는 열적평형상태에서 생성되는 점결합의 농도는 감소하고, 1차원 이상의 결합인 CS plane 이 형성된다. 이와 같은 현상은 TiO<sub>2</sub>의 산소확산 실험결과에서도 Magneli상 형성 인접 산소분압대에서 확산계수의 급격한 감소가 추측 되었다.<sup>3,23</sup> 따라서, 이 영역에서는 전기전도도가 급격히 증가하게 되는데, 이러한 사실은 보고된 논문에서 상세히 설명하고 있다.<sup>20</sup> 온도 및 산소분압에 의해 생성된 고유결합 농도가 첨가체에 의한 결합농도보다 지배적인 영역에서는 순수한 TiO<sub>2</sub>의 전도 거동을 보이고 있으나, Fig. 7(d)에서 볼 수 있듯이 첨가량이 증가하여 비고유결합의 농도가 지배적으로 될 경우에는 이 영역이 나타나지 않았다. 이와 같은 현상은 thermogravimetry측정 방법에 의한 실험결과에서도 1.0 mol% 이상을 첨가하였을 때, 유사한 양상을 보이고 있다.<sup>18</sup> 따라서, 이는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 산소분압과 온도에 의한 고유결합보다는 Nb<sup>5+</sup>과 Ti<sup>4+</sup>의 치환에 의해 생성되는 전하 운반자수가 우세하여 4.0 mol%에서는 순수한 TiO<sub>2</sub>에서의 Magneli영역에 해당하는 전도도 값을 보였다.

3.2.2 영역 II

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가에 의한 결합의 농도보다는 고유결합에 의한 전도 전자의 농도가 우세하여 순수한 rutile의 낮은 산소분압에서와 같은 거동을 보이므로, 아래와 같은 결합반응식으로 나타낼수 있다.<sup>20</sup>



질량작용 법칙을 적용하면,

$$K_1 = [Ti_1^{\cdot\cdot}] n^4 P_{O_2} \tag{2}$$

전기적 중성조건에 의하면,

$$n = 4[Ti_1^{\cdot\cdot}] \tag{3}$$

전기 전도도  $\sigma = ne\mu$ 이므로

$$\sigma \propto n = (4K_1)^{1/5} P_{O_2}^{-1/5} \tag{4}$$

따라서, 전기전도도는 산소분압에 -1/5의 의존성을 나타내며, Fig. 5에서 Region II에 해당하게 된다

보고된 연구 결과에 의하면, 이 영역에서의 주결합은

요업학회지

$V_0^{\cdot\cdot}$ 와  $Ti_1^{\cdot\cdot}$  또는  $(Ti_1^{3+} + Ti_1^{4+})$ <sup>17,21</sup>로 나타나는데, 그에 대한 온도 범위는 다르게 보고되어 연구자간에 논란이 되고 있다. 일반적으로 acceptor<sup>11,14,16</sup>나 donor<sup>10,12,18,19,22</sup>로 작용하는 도펀트를 첨가했을 때,  $Ti_1^{\cdot\cdot}$ 에 의해 전도도의 산소 분압 의존성에서 기울기가 -1/5로 나타나는 것으로 보고되었다. 순수한 TiO<sub>2</sub>에서 보고된 논문<sup>20</sup>에서도 볼 수 있듯이 1100°C이하에서는  $V_0^{\cdot\cdot}$ 와  $Ti_1^{\cdot\cdot}$ 의 의존성이 나타났고, 그 이상의 온도에서는  $Ti_1^{\cdot\cdot}$ 의 의존성만을 보였다. 그리고 TiO<sub>2</sub>의 산소확산 실험결과<sup>3</sup>에서도 1100°C이상의 고온에서 지배적인 결합은  $Ti_1^{\cdot\cdot}$ 이었으므로, 본 실험의 영역 II에서 주결합은  $Ti_1^{\cdot\cdot}$ 으로 제한하였다.

Fig. 6에서는 일정한 온도에서 첨가량이 증가할수록 비고유 결합농도가 증가하기 때문에 이 영역은 낮은 산소분압 쪽으로 이동하며, 그 영역 또한 좁아짐을 보이고 있다.

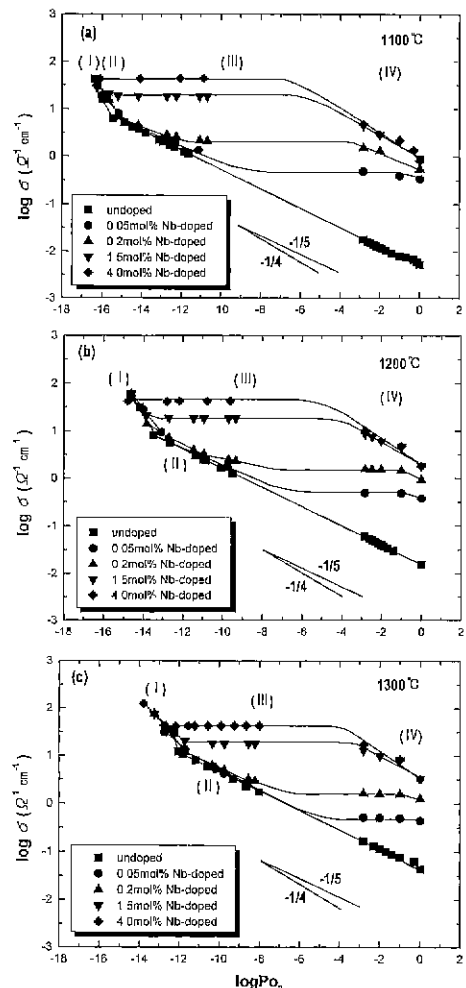


Fig. 6. Oxygen partial pressure dependence of electrical conductivity with the concentration of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> at (a) 1100°C, (b) 1200°C and (c) 1300°C.

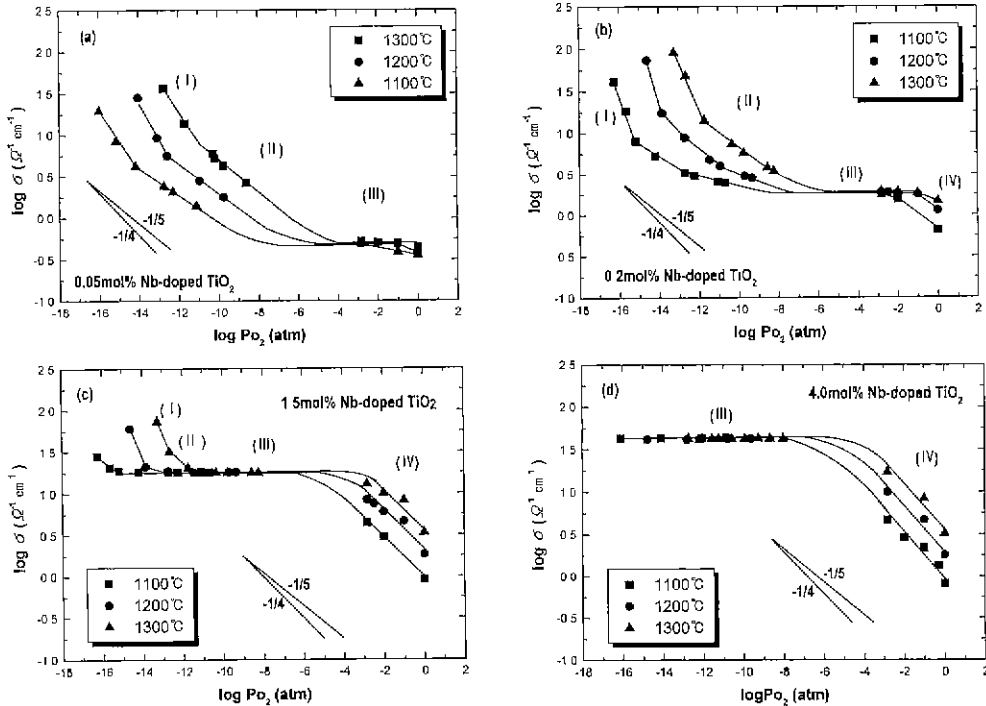
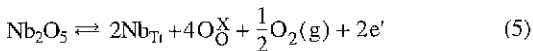


Fig. 7. Oxygen partial pressure dependence of electrical conductivity with temperature at (a) 0.05 mol%, (b) 0.2 mol%, (c) 1.5 mol% and (d) 4.0 mol% Nb-doped TiO<sub>2</sub>.

첨가량이 일정할 경우에는 온도가 증가할수록 열적인 여기에 의해 형성되는 고유결함 (Ti<sup>••</sup>)이 증가하므로, 온도가 1100°C에서 1300°C로 증가함에 따라 더 넓은 산소분압에서 이 영역이 관찰됨을 Fig. 7에서 확인할 수 있다.

3.2.3. 영역 III

이 영역에서의 전기전도 거동은 순수한 rutile의 경우와 현저한 차이를 보이고 있는데, Nb의 첨가량이 증가할수록 전하보상에 의한 전도 전자가 직선적으로 증가함으로 산소분압에 의존하지 않고 단지 Nb의 첨가량에 영향을 받고 있다. Nb<sup>5+</sup>과 Ti<sup>4+</sup>의 이온반경비가 비슷하여 쉽게 치환될 수 있으므로, 아래의 반응식과 같이 전하보상은 전자에 의해 이루어질 수 있다.<sup>19)</sup>



전기적 중성조건에 의하면

$$n = [Nb_{Ti}] \quad (6)$$

따라서, 이 영역에서는

$$\sigma \propto n \propto [Nb_{Ti}] \quad (7)$$

의 관계가 성립하며, Fig. 5에서 Region III에 해당하게 된다.

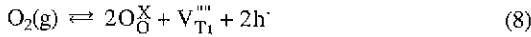
Fig. 6에서 볼 수 있듯이 일정한 온도 하에서는 첨가량이 증가할수록 전도도가 증가하고, 첨가량에 따라 전도도가 일정한 산소분압 범위는 넓어졌다. 또한, band model에서 Nb donor 준위의 전도 전자가 전도대(conduction band)로 여기할 수 있는 온도에서는 전도도 변화가 일정할 것이고, 가전자대(valence band)에서 전자가 여기할 수 있는 온도 이상에서는 온도가 증가할수록 전도도는 고유결함에 의해 증가하게 된다 따라서, 이 영역에서의 전기전도는 소결온도 이하에서는 온도에 무관하므로, Fig. 7에서 나타난 것처럼 1300°C까지는 일정한 값을 보였다.

3.2.4. 영역 IV

이 영역에서는 첨가량에 따라 경향이 다르게 나타났다. Fig. 6과 7에서 볼 수 있듯이 첨가량이 적은 경우에는 이 영역이 뚜렷하게 나타나지 않았으며, 영역 III와 구별하기가 어려웠다. 첨가량이 증가함에 따라서 전기전도도의 산소분압 의존성이 -1/4로 나타났다. 따라서, 이 영역은 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가에 의한 Ti 빈자리(V<sub>Ti</sub><sup>••</sup>)가 지배적인 영역으로 사료된다. 이 영역에서는 치환에 의한 여분의 전하는 격자결함에 의해 보상되고, 가능한 격자결함은 Ti

빈자리 ( $V_{Ti}^{''''}$ ) 나 산소 침입형 ( $O_i^{\bullet}$ )이지만, 산소이온의 크기가 상대적으로 크므로, 본 연구에서는 전자의 경우로 제한하였다.

전자의 농도와 산소분압의 관계는 높은 산소분압 범위에서 아래와 같은 결합의 준화합반응을 고려할 수 있다.



식 (8)에 대한 평형상수는

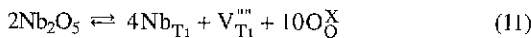
$$K_2 = [V_{Ti}^{''''}]p^{4}P_{O_2}^{-1} \quad (9)$$

전기적 중성조건, intrinsic ionization 및 질량작용 법칙에 의하면

$$n \propto [V_{Ti}^{''''}]^{1/4} P_{O_2}^{-1/4} \quad (10)$$

따라서, 지배적인 결합이 산화반응에 의해 형성되는 Ti 빈자리인 경우의 산소분압에 대한 전도도의 의존성을 구할 수 있다.

여기에 Nb를 첨가한 경우의 Ti 빈자리 형성을 고려해보면 아래와 같다.



전기적 중성조건에 의하면,

$$[Nb_{Ti}] = 4[V_{Ti}^{''''}] \quad (12)$$

식 (12)를 식 (10)에 대입하게 되면,

$$n \propto [Nb_{Ti}]^{1/4} P_{O_2}^{-1/4} \quad (13)$$

이 되어 전도도는 산소분압에  $-1/4$ 의 의존성을 나타내며, Fig. 5에서 Region IV에 해당하게 된다. 따라서, 앞서 언급했듯이 Ti 빈자리 ( $V_{Ti}^{''''}$ ) 가 지배적인 영역임을 제안할 수 있으며, 식(11)에 의한 결합반응에 의해 과화합양론성 산화물(overstoichiometric oxide)을 형성하는 것으로 사료된다.

Fig. 6의 각 온도에서 40 mol%인 경우 1.5 mol%와 전도도가 비슷하게 나타났다. 이것은 하전된 결합의 농도가 증가함에 따라 다른 결합과 결합체의 형성으로 dimer  $[(Nb_{Ti} - V_{Ti}^{''''})^2]$  와 trimer  $[(Nb_{Ti} - V_{Ti}^{''''} - Nb_{Ti})^3]$  같은 complex defect을 형성하므로 원래의  $V_{Ti}^{''''}$  에 의한 전하보상이 이루어지지 못하게 되어  $-1/4$ 의 의존성을 일탈하게 되는 것으로 사료된다.

Fig. 7에서는 영역 I, II에서처럼 온도 의존성이 크게 나타나지는 않았지만, 온도가 증가함에 따라 전도도가 증가함을 나타내고 있다. Nb가 첨가되었을 때, 활성화된 Nb 원자의 수가 전기전도를 결정하게 되는데, 영역 III에서는 전자보상에 의해 결정되기 때문에 온도에 무관하지만, 이 영역에서는 식 (11)과 (8)의 첨가량과 산화 반응에 의한 Ti 빈자리 ( $V_{Ti}^{''''}$ ) 로 이온 결합에 의해 결정된다. 따라서 온도증가로 인해 첨가물의 이온화가 촉진되어 위의 반응이 촉진되고,  $V_{Ti}^{''''}$  의 농도가 증가하게 되어 식 (10)과 (13)에 의해 전도 전자의 농도가 증가하여 전도도가 증가하는 것으로 사료된다.<sup>19)</sup>

## 4. 결 론

0.05~4.0 mol%의  $Nb_2O_5$ 를 첨가한  $TiO_2$ 에서 점결합의 형태와 전기적 특성을 연구하기 위해 1100~1300°C의 온도 범위와  $10^{-17}$ ~ $10^0$  atm의 산소분압 범위에서 전기전도도의 산소 분압, Nb의 첨가량, 온도 의존성을 측정하였다.

$Nb_2O_5$ 의 첨가로 인한 고상소결에 의해 결정립의 크기가 증가하였고, 40 mol%까지의 XRD 분석에 의하면 2차상이나  $Nb_2O_5$ 상의 피크는 관찰할 수 없었다.

$Nb_2O_5$ 를 첨가한  $TiO_2$ 의 전기전도도는  $Nb_2O_5$ 의 첨가량, 산소분압과 온도의 변화에 따라 변함을 확인할 수 있었다. 전기전도도의 산소분압 의존성( $\log\sigma/\log P_{O_2}$ )은 1100°C이상에서 4영역으로 구분되어 다음과 같은 결합구역을 제안하였다. 1) 영역 I: 확장결합인 Magneli상 영역. 2) 영역 II: 고유결합이 지배적인 환원된 rutile영역. 3) 영역 III: 첨가된  $Nb^{5+}$ 이온이  $Ti^{4+}$ 이온과 치환하여 전기전도도가 산소분압에 무관한 준화합양론적인 영역. 4) 영역 IV: 순수한 rutile에서는 나타나지 않는 과화합양론적인 영역. 각각에 대한 주 결합의 형태는 확장결합인 Magneli phase,  $Ti_j^{''''}$ ,  $Nb_{Ti}$ ,  $V_{Ti}^{''''}$  로 제안하였다.

## 감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 학술연구조성비에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. 여철현, 김대욱, 최재서, "산화티탄의 비화합양론에 관한 연구," 대한화학회지, **20**(5), 323-32(1976).
2. J. F. Marucco, J. Gautron and P. Lemasson, "Thermogravimetric and Electrical Study of Non-stoichiometric Titanium Dioxide  $TiO_{2-x}$  between 800 and 1100°C," *J. Phys. Chem. Solids*, **42**, 363-367(1981).

3. 김명호, 박주석, 변재동, "Rutile 단결정에서 산소의 확산과 점결합," *요업학회지*, **28** (12), 989-95(1991)
4. K. Hoshino, N. L. Peterson and C.L. Wiley, "Diffusion and Point Defects in TiO<sub>2-x</sub>," *J. Phys. Chem. Solids*, **46** (12), 1397-1411(1985).
5. J. R. Akse and H. B. Whitehurst, "Diffusion of Titanium in Slightly Reduced Rutile," *J. Phys. Chem. Solids*, **39**, 457-465(1978).
6. O. I. Micic, Y. Zhang, K. R. Cromack, A. D. Trifunac, and M. C. Thumauer, "Trapped Holes on TiO<sub>2</sub> Colloids Studied by Electron Paramagnetic Resonance," *J. Phys. Chem.*, **97**, 7277-7283(1993).
7. U. Balachandran and N. G. Eror, "Electrical Conductivity in Nonstoichiometric Titanium Dioxide at Elevated Temperatures," *J. Mater. Sci.*, **23**, 2676-2682(1988).
8. K. H. Kim, E. J. Oh and J. S. Choi, "Electrical Conductivity of "Hydrogen Reduced" Titanium Dioxide (Rutile)," *J. Phys. Chem. Solids*, **45**(11/12), 1265-1269 (1984).
9. 김명호, 백운규, "비양론성 Rutile에서 결합구조와 전기적 특성," *한국재료학회지*, **6**(12), 1213-20(1996).
10. J. F. Baumard and E. Tani, "Electrical Conductivity and Charge Compensation in Nb Doped TiO<sub>2</sub> Rutile," *J. Chem. Phys.*, **67**(3), 857-860(1997).
11. E. Tani and J. F. Baumard, "Electrical Properties and Defect Structure of Rutile Slightly Doped with Cr and Ta," *J. Solid State Chem.*, **32**, 105-113(1980).
12. J. F. Marucco, B. Poumellec, J. Gautron and P. Lemasson, "Thermodynamic Properties of Titanium Dioxide, Niobium Dioxide and Their Solid Solutions at High Temperature," *J. Phys. Chem. Solids*, **46**(6), 709-717 (1985).
13. J. Pennewiss and B. Hoffmann, "Electrical Conductivity of Aluminum Doped TiO<sub>2</sub> Ceramics after Quenching," *Mater. Lett.*, **5**(4), 121-125(1987).
14. 김규홍, 최재시, "산화망간-이산화티탄계의 결합구조 및 전기전도메카니즘," *대한화학 회지*, **26**(3), 128-134 (1982).
15. K. H. Kim, H. T. Kim and J. S. Choi, "Polaron Conductivity of Rutile Doped with MgO," *대한화학회지*, **31** (3), 215-224(1987).
16. S. Fujitsu and T. Hamada, "Electrical Properties of Manganese-Doped Titanium Dioxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(12), 3281-3283(1994).
17. R. T. Dirstine and C. J. Rosa, "Defect Structure and Related Thermodynamic Properties of Nonstoichiometric Rutile(TiO<sub>2-x</sub>) and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Doped Rutile," *Z. Metallkde, Bd* **70**, 322-329(1979), H. 5.
18. R. T. Dirstine and C.J. Rosa, "Defect Structure and Related Thermodynamic Properties of Nonstoichiometric Rutile(TiO<sub>2-x</sub>) and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Doped Rutile," *Z. Metallkde, Bd.* **70**, 372-378(1979), H. 6.
19. 백승봉, 이순일, 김명호, "W를 첨가한 TiO<sub>2</sub>의 미세구조 및 전기적 성질," *한국재료학 회지*, **9**(1), 57-64(1999).
20. 백승봉, 김명호, "반도성 rutile의 전기적 성질 및 점결합 형태," *한국재료학회지*, **8**(10), 931-937(1998).
21. R. N. Blumenthal, J. Coburn, J. Baukus and W.M. Hirth, "Electrical Conductivity of Nonstoichiometric Rutile Single Crystals from 1000°C to 1500°C," *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 643-654(1966).
22. J. F. Baumard and E. Tani, "Thermoelectric Power in Reduced Pure and Nb-Doped TiO<sub>2</sub> Rutile at High Temperature," *Phys. Stat. Solids*, (a) **39**, 373-382(1977).
23. 김명호, 백승봉, 백운규, "Electrical Conductivity and Oxygen Diffusion in Nonstoichiometric TiO<sub>2-x</sub>," *한국물리학회*, **32**, S1127-S1130(1998).