

W를 첨가한 TiO₂의 미세구조 및 전기적 성질

백승봉 · 이순일 · 김명호

창원대학교 세라믹공학과

Microstructure and Electrical Properties of W-doped TiO₂

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

Dept. of Ceramics Science and Engineering, Changwon National University, Changwon 641-773

(1998년 9월 4일 받음, 1998년 11월 18일 최종수정본 받음)

초 록 WO₃를 첨가한 TiO₂에서 점결합의 성질과 전기적 특성을 연구하기 위해 10⁰~10⁻¹⁷atm의 산소분압(Po₂) 범위 및 1100~1300°C의 온도범위에서 전기전도도(σ)를 측정하였다. 첨가한 WO₃에 의해 액상이 형성되어 결정립의 크기와 밀도가 증가하였으며, XRD 결과에 의하면 4.0mol% WO₃가 첨가된 경우에도 2차상이나 WO₃ 피크는 관찰할 수 없었다. 전기전도도의 산소분압 의존성(log σ /logPo₂)은 1100°C 이상에서 4영역으로 구분되어 다음과 같은 결함구역을 제안하였다. 1) 확장결합인 Magneli상 영역, 2) 고유결합이 지배적인 환원된 rutile 영역, 3) 첨가된 W⁶⁺이온이 Ti⁴⁺이온과 치환하여 전기전도도가 산소분압에 무관한 준 화학양론적인 Ti_{1-x}W_xO₂ 영역, 4) 순수한 rutile에서는 나타나지 않는 금속부족형 과화학양론적 Ti_{1-x}W_yO_{2+y} 영역. 또한, WO₃가 첨가된 TiO₂의 전기전도도는 측정 온도 및 산소분압과 WO₃의 첨가량에 영향을 받았다.

Abstract The electrical conductivity of TiO₂ doped with 0.05~1.5mol% WO₃ was measured in the oxygen partial pressure range of 10⁰~10⁻¹⁷atm and temperature range of 1100~1300°C to investigate the defect types and the electrical properties. The grain size and density were increased as the liquid phase was formed by the doped WO₃. The secondary phase and WO₃ peaks at the sample doped up to 4.0mol% were not detected from the XRD results. The data(log σ /logPo₂) over 1100°C were divided into the four regions. From these experimental results, we proposed the following defect regions. 1) Magneli phase(extended defect), 2) Reduced rutile region which is similar to the behavior of undoped rutile, 3) Nearly stoichiometric Ti_{1-x}W_xO₂ region in which extra charge of W⁶⁺ cation is expected to be compensated by an electron, 4) Overstoichiometric Ti_{1-x}W_yO_{2+y} region which is a metal deficiency not to be observed in pure TiO₂. The electrical conductivity of w-doped TiO₂ was influenced by the measuring temperature, oxygen partial pressure, and the doping content.

1. 서 론

고온 및 환원 조건하에서, 화학양론적 조성에서 형성되는 점결합의 성질과 그에 따른 전기적 및 열역학적 특성을 밝히기 위한 연구가 thermogravimetry,^{1~5)} diffusion,^{6~8)} EPR^{9,10)} 및 전기전도도^{11~19)} 등의 방법으로 많이 진행되어 온 TiO₂는 여러 가지 기본재료로 이용되고 있다. 그러나, 응용분야의 특성에 따라 사용되는 전기전도도의 범위는 상이하다. 유전박막의 경우는 높은 절연성, 촉매의 경우 높은 전기 전도성, 바리스터는 온도변화에 따라 급격한 전기전도도의 변화를 필요로 한다.

순수한 TiO₂의 경우, 상온에서 3.06eV의 band gap을 갖는 전형적인 부도체이지만, 낮은 산소분압이나 고온에서는 전기전도도가 증가하며, 5가 및 6가의 적절한 불순물을 첨가하여도 전기전도도를 증가시킬 수 있다.

5가 Nb 및 Ta을 첨가한 경우에 이러한 첨가제가 전기전도도에 상당한 영향을 주게된다. Baumard 등²⁰⁾과 Tani 등²¹⁾은 5가의 불순물을 첨가하여 1000~1350°C의 범위에서 전기전도도를 측정하였는데, 첨가제에 의해 산소분압 및

온도에 따라 전자 및 격자 결함으로 전하보상을 하는 것으로 제안하였다. W와 같은 6가의 불순물을 첨가하면, 치환 반응에 의해 화학양론에서 이탈된 과화학양론적 산화물(overstoichiometric oxide) (Ti, W)O_{2+y}를 형성할 것이라는 것을 예상할 수 있다. 또한, 첨가제의 영향을 극복하는 조건하에서 전기적 특성은 순수한 rutile의 고유성질과 유사할 것이라는 것을 예상할 수 있다. 이러한 결함 형태들은 산소분압에 따라 그 형태가 다르게 나타나게 되고, 그에 따라 전기전도도의 산소분압 의존성은 다른 양상을 보이게 될 것이다. 그러나, 첨가제에 의한 전하보상 기구는 아직도 연구자간에 많은 논란이 되고 있다.

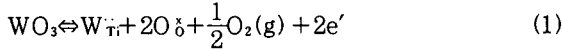
그러므로, 본 연구에서는 W의 첨가량에 따른 미세구조를 관찰하고, 1100°C~1300°C 온도범위에서 산소분압을 변화시키면서 W⁶⁺를 첨가한 TiO₂의 전기적 특성을 조사하여 점결합 형태를 규명하고자 한다.

2. 이 론

2-1. WO₃를 첨가한 TiO₂의 결함구조와 전기전도
TiO₂에 5가의 Nb^{9, 20, 22, 23)} 및 Ta^{21, 24)}를 첨가한 경우의 전

하보상과 전기전도에 관한 연구는 일부 진행되어져 왔다. 첨가한 5가나 6가의 양이온이 TiO₂의 양이온과 치환한다는 것은 EPR이나 X-ray 분석으로도 확인할 수 있고, 5가 및 6가 양이온의 여분의 전하 보상은 전기적 결합이나 격자 결함을 통해서 일어난다.

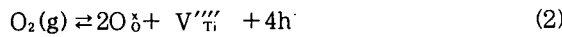
중간정도의 낮은 산소분압의 경우, TiO₂에 WO₃를 첨가한 효과는 6가의 W 이온이 같은 수의 Ti 이온을 치환하고 전기적 중성을 유지하기 위하여 전자 2개를 제공하는 경우로 다음 식으로 나타낼 수 있다.



4가 Ti 자리에 6가 양이온이 치환된다면, WO₃의 첨가량이 증가함에 따라 전자의 농도가 증가하므로 전기전도도가 증가할 것이다.

산화분위기 하에서, W⁶⁺의 여분의 전하는 격자결합에 의해 보상된다. 확장결합이 없다면, 포함될 격자결합은 과화학양론성 산화물 Ti_{1-y}W_yO_{2+y}에 해당하는 TiO₂-WO₃의 고용체에 Ti 빈자리(V^{'''})나 산소 침입형(O^{''})이 될 수 있을 것이다. 그러나, 산소의 격자가 치밀한 상태이므로 산소 침입형이 형성되기에는 형성에너지가 매우 크므로, 본 연구에서는 고려하지 않았으며 Ti 빈자리로 보상되는 경우로 제한하였다.

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

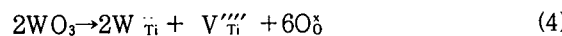


화학양론적 조성에서 고려해야 할 intrinsic ionization과 식 (2)의 질량작용 법칙을 이용하면,

$$n \propto [V_{Ti}^{'''}]^{1/4} P_{O_2}^{-1/4} \quad (3)$$

이므로, 산화에 의해 형성되는 지배적인 결합이 Ti 빈자리일 경우에 산소분압에 대한 전기전도도 의존성을 구할 수 있다.

위의 결합반응식은 첨가제의 영향을 고려하지 않은 경우이고, WO₃를 첨가한 경우의 Ti 빈자리 형성을 고려하면 다음과 같다.



전기적 중성조건과 식 (3)을 대입하여 정리하면

$$n \propto [W_{Ti}]^{1/4} P_{O_2}^{-1/4} \quad (5)$$

WO₃를 첨가한 경우의 지배적인 결합형태가 Ti 빈자리인 경우에 $\sigma = n e \mu$ 로부터 전기전도도의 산소분압 의존성 ($\log \sigma / \log P_{O_2}$)을 구할 수 있다.

2-2. 순수한 TiO₂에서의 결합구조와 전기전도도

화학양론적인 TiO₂는 고온 및 낮은 산소분압의 특정 조건하에서 산소가 부족한 비화학양론적 산화물인 TiO_{2-x}가 된다. 화학양론에서의 이탈을 의미하는 x는 Ti-침입(Ti^{'''}) 또는 산소빈자리(V^o)의 형태로 표시할 수 있다. 침입형 Ti는 1가나 2가의 하전상태로 형성되기에는 열역

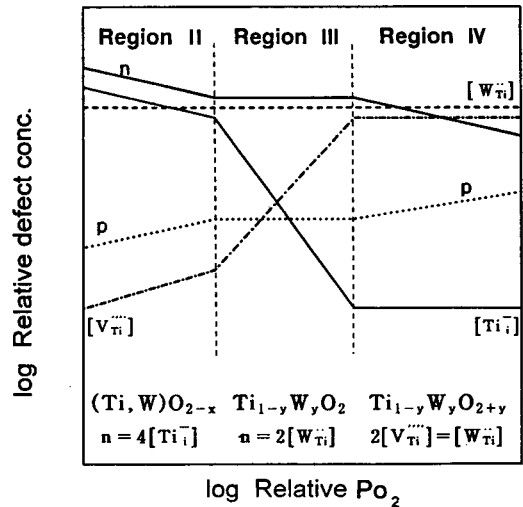
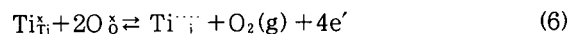


Fig. 1. Schematic representation of equilibrium defect model for donor doped TiO₂ at Regions II, III and IV.

학적으로 대단히 불안정하기 때문에 3가 및 4가 Ti-침입의 농도에 비해 무시될 수 있다. 산소빈자리는 낮은 온도와 낮은 산소분압에서 지배적인 결합으로 간주되지만, 일반적으로 일정 온도 이상에서는 산소빈자리의 농도는 Ti-침입의 농도에 비교하여 무시할 수 있다. 따라서, 4가로 하전된 침입형 Ti의 경우를 결합 반응식으로 나타내면,



질량작용 법칙을 적용하면,

$$K_1 = [Ti_{Ti}^{'''}] n^4 P_{O_2} \quad (7)$$

여기서 K₁는 식 (6)의 반응 평형 상수이다. 전기적 중성 조건을 고려하여 식 (7)을 대입하여 정리하면,

$$n^5 = 4K_1 P_{O_2}^{-1} \quad (8)$$

따라서, 식 (8)로부터 4가로 하전된 Ti-침입이 지배적인 결합일 경우에 전기전도도의 산소분압 의존성을 구할 수 있다.

$$n = (4K_1)^{1/5} P_{O_2}^{-1/5} \quad (9)$$

$$\sigma \propto n \propto P_{O_2}^{-1/5}$$

앞서 언급한 Ti-침입과 WO₃를 첨가한 TiO₂에서 형성되는 결합의 산소분압 의존성을 Kröger-Vink diagram으로 그림 1에 나타내었다.

3. 실험 방법

본 실험에 사용한 TiO₂ 및 첨가제로 이용된 WO₃ 분말의 제조사 및 평균 입도와 순도 및 화학 분석치는 표 1에 나타내었다.

0.05, 0.2, 0.6, 1.5, 2.0 및 3.0mol%의 WO₃를 wt%로 환산하고, 소수 넷째 자리까지 평량 및 혼합한 후, 2.5wt% PVA를 첨가하여 건조시킨 다음, 2000kgf/cm²의 압력으로 1mm × 10mm × 3mm의 크기로 성형하였다. 성형된 시편의

Table 1. Purity, impurity, average size, and manufacturer of starting materials.

starting materials	purity (%)	impurity (ppm)	average prarticle size (μm)	manufacturer
TiO ₂	99.99	Ca<1 Mg<1	0.5μm	Johnson Matthey
WO ₃	99.998	Si=0.5 Ca<0.3 Mg<0.1 Fe<0.3 Cu<0.3	0.2μm	Johnson Matthey

binder를 제거하기 위하여 600 °C에서 30분간 유지한 후, 대기중에서 1400 °C의 온도에서 10시간 동안 가열한 후 냉을 하였다. 소성된 시편을 polishing하였고, 전기전도도 측정을 위한 전극은 Pt paste (CL11-5100, Heraeus 사)를 도포한 후, 100 °C에서 2시간 동안 건조, 900 °C에서 15분간 열처리하여 시편에 부착시켰다.

산소분압을 조절하기 위해 본 실험에서는 두 가지 방법을 사용하였다. 높은 산소분압대에서의 가스 혼합으로 고순도 O₂(순도, 99.999%) 및 Ar(순도, 99.999%)를 사용하여 두 가스의 혼합비로 산소분압을 결정하였다. 반으로 내의 산소분압을 극소값으로 고정하기 위한 방법으로는 H₂O-H₂-Ar 혼합기체²⁵⁾를 사용하여 낮은 산소분압을 설정하였다. Ca 안정화 ZrO₂(CSZ)는 tube 형태로 되어 있으며, 안쪽은 대기와 접하도록 하고 바깥쪽은 알고자 하는 가스와 접하도록 하여, tube 내부와 외부의 P_{O₂} 차이에 의해 발생하는 기전력²⁶⁾을 측정하여 H₂O-H₂-Ar 혼합기체의 낮은 P_{O₂}를 설정하였다.

WO₃를 첨가한 TiO₂의 겉보기 밀도는 Electronic Densitymeter (MIRAGE, ED-120T)를 이용하여, 공기 중에서 20회 측정된 평균 질량과 증류수 속에서 20회 측정된 평균 질량으로 구하고, TiO₂의 이론밀도인 4.26g/cm³와 비교하였다.

WO₃ 첨가량에 따른 결정립 크기 변화를 조사하기 위해

Scanning Electron Microscopy (Hitachi, S-2400)을 이용하여 적정 배율에서 미세구조를 관찰하였다.

TiO₂에 WO₃를 첨가할 때, 2차상 형성을 관찰하기 위하여 X-ray 회절 (Rigaku D-max3C)을 이용하여 상형성 여부를 조사하였다. X선원은 Cu K_α 선 (λ=1.5406 Å)을 이용하고, 관전압 35KV 및 관전류 25mA에서 5° (2θ) / min의 주사속도로 2θ=20~80°의 범위에서 측정하였다.

전기전도도는 H₂O-H₂-Ar 및 O₂-Ar의 혼합 가스의 비를 달리하여 산소분압을 변화시키면서 100 °C 간격으로 1100 °C ~1300 °C의 온도 범위에서 측정하였다. 4 point probe 방법으로 micro ohm meter (HP34420A Nano volt)를 이용하여 저항을 측정한 후 아래 식으로 전도도를 환산하였다.

$$\sigma = \frac{l}{R \times A} [\Omega^{-1}m^{-1}]$$

여기서, R : 저항 (Ω)

A : 시편의 면적 (m²)

l : 전극간 거리 (m)

WO₃를 첨가한 TiO₂의 전기전도도를 산소분압과 온도 변화에 따라 측정하기 위해 제작한 실험 장치를 그림 2에 나타내었다.

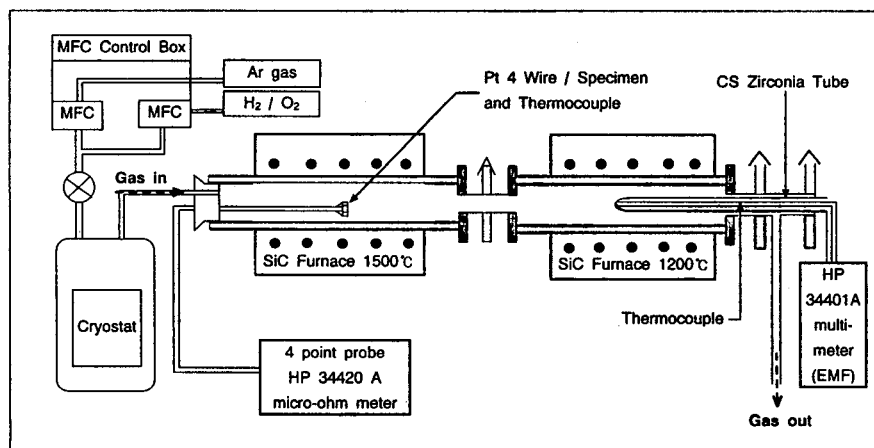


Fig. 2. Apparatus for studying the electrical conductivity in low oxygen partial pressure.

4. 결과 및 고찰

4-1. WO₃를 첨가한 TiO₂의 미세구조

세라믹의 소결은 고상소결과 액상소결로 크게 구분되는데, 액상소결에서는 액상을 통한 입자의 재배열이 더욱 쉽게되고 물질이동이 빨라지므로 고상소결보다 결정립 성장을 촉진시키고 더욱 치밀화 시킬수 있다.²⁷⁾

WO₃를 첨가한 TiO₂를 소성 할 경우, 그림 3에서처럼 TiO₂-WO₃계의 액상이 낮은 온도에서도 존재²⁸⁾하므로(공정온도 1233℃) WO₃는 결정립 성장에 좋은 첨가제가 된다.

그림 4에서는 1400℃의 대기중에서 10시간 동안 소성한 시편의 결정립 크기 변화를 WO₃의 첨가량에 따라 나타내었다. 순수한 TiO₂는 고상소결이지만, WO₃를 첨가했을 경우에는 소량의 액상을 형성하므로, 이 액상을 통한 입자의 이동이 결정립의 성장을 촉진시키는 액상소결로 사료된다. 이러한 액상소결의 효과는 결정립의 성장 촉진뿐만 아니라,

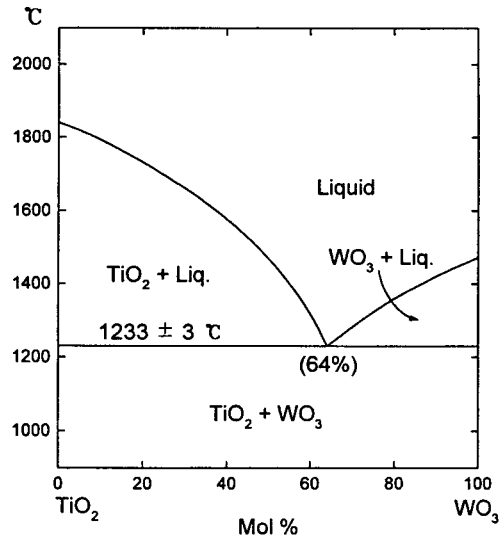


Fig. 3. Phase diagram of TiO₂-WO₃.²⁸⁾

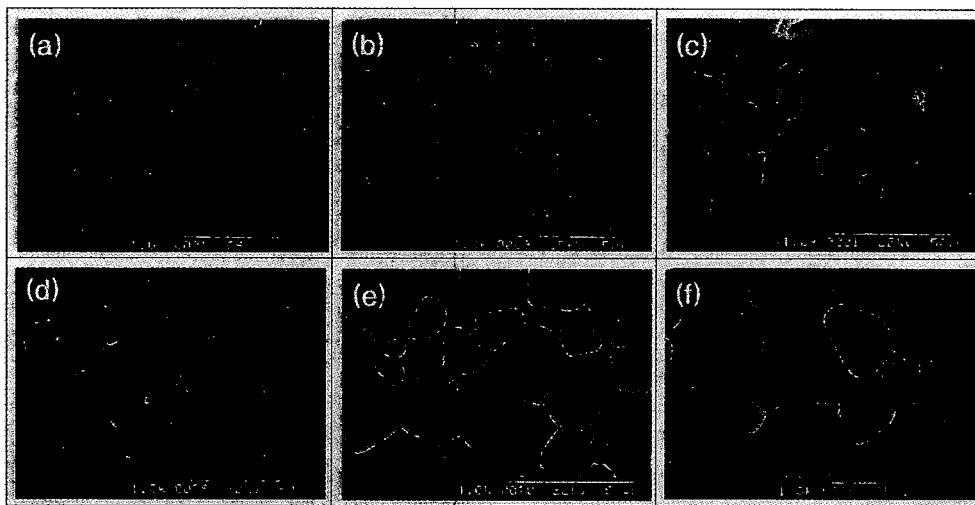


Fig. 4. Scanning electron micrographs of (a) 0.05mol%, (b) 0.2mol%, (c) 0.6mol%, (d) 1.5mol%, (e) 2.0mol%, and (f) 3.0mol% WO₃ doped TiO₂ ceramics sintered at 1400℃ for 10h in air.

소성밀도에도 영향을 미치는 것으로 보인다.

그림 5은 대기중에서 소성한 TiO₂의 밀도변화를 WO₃ 첨가량에 따라 나타낸 것이다. WO₃를 첨가하면, 첨가하지 않았을 경우보다 전체적으로 소결밀도가 증가하였다. 이러한 밀도의 증가는 소성시에 WO₃-TiO₂계의 액상이 액상소결을 일으켜서 소결성을 증대시키기 때문으로 사료된다. 그러나, 액상소결에서 적은 량의 액상이 존재할 경우에 기공의 채움은 천천히 일어나고 독립된 기공을 연속적으로 제거하지만, 일정량 이상의 액상이 존재할 경우에 독립된 기공의 채움은 불연속적으로 갑작스럽게 일어난다.²⁹⁾ 이러한 이유로 첨가량이 증가함에 따라 미세구조가 독립된 기공을 나타내고, 밀도가 서서히 감소하는 것으로 사료된다. 그러나, 3.0mol% 이상의 WO₃가 첨가되면 액상이 지나치게 많이 형성되어 전극처리가 불가능하였다.

순수한 TiO₂ 및 WO₃를 첨가한 TiO₂의 X-ray 회절 패턴을 그림 6에 나타내었다. 이온반경이 0.62 Å 인 W⁶⁺ 양

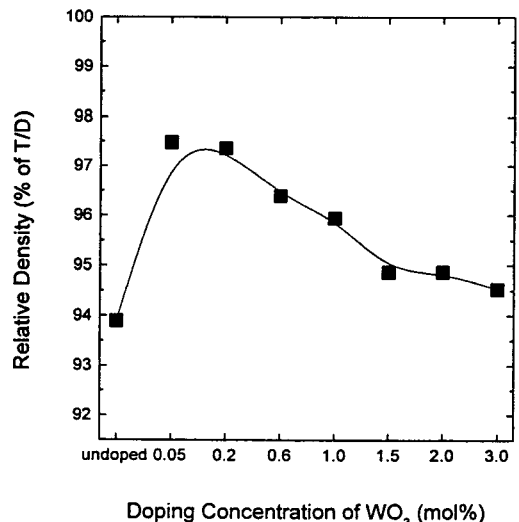


Fig. 5. Relative density versus doping concentration for W-doped TiO₂ sintered at 1400℃ for 10h in air.

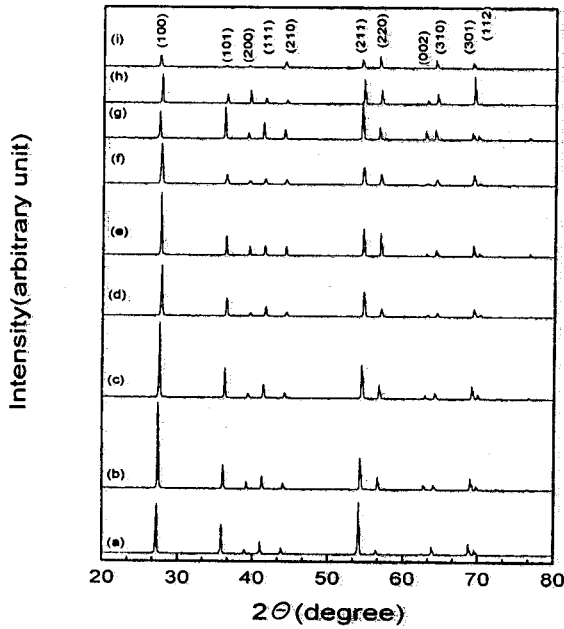


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of (a) undoped rutile (b) 0.05mol%, (c) 0.2mol%, (d) 0.6mol%, (e) 1.0mol%, (f) 1.5mol%, (g) 2.0mol, (h) 3.0mol%, and (i) 4.0mol% W-doped TiO₂

이온이 0.65Å의 이온반경인 Ti⁴⁺ site에 완전히 고용되어 4.0mol%까지 WO₃를 첨가한 경우에도 WO₃ 및 제 2상의 peak는 발견할 수 없었다.

4-2. WO₃를 첨가한 TiO₂에서의 전기전도도

그림 7와 8에서는 WO₃가 0.05, 0.2, 0.6 및 1.5mol% 첨가되었을 때, 온도 및 산소분압의 함수로서 전기전도도 변화를 나타내었다. 전기전도도의 산소분압 의존성은 4가지 영역의 Region I, II, III 및 IV 영역으로 구분되는데, 이 영역들은 각각 magneli phase (Ti_nO_{2n-1}), 환원된 rutile (TiO_{2-x}), 준화학양론 (nearly stoichiometric) 또는 화학양론적 (stoichiometric) Ti_{1-y}W_yO₂, 과화학양론 (overstoichiometric) Ti_{1-y}W_yO_{2+y} 고용체로 설명할 수 있다.

4-2-1. Region I

강하게 환원된 TiO₂는 CSP (Crystallographic Shear Plane)의 형태로 확장결함 (extended defects)을 나타낸다. 이 확장결함은 첨가량보다는 온도 및 P_{O2}에 더 강하게 의존함을 그림 8에서 확인 할 수 있다. 6가를 첨가한 rutile에서의 CSP 결함은 아직까지 보고 된 바 없으나, 3가를 첨가한 rutile에서는 Bursill 등³⁰⁾에 의해 보고되었다. 온도 및 산소분압에 의해 고유결함이 첨가제에 의한 영향을 극복하는 영역에서는 순수한 TiO₂의 특성이 나타나므로, CSP가 6가의 W를 첨가한 TiO₂에서 관찰될 것이라는 것을 예상할 수 있다. 그러나, W를 첨가한 TiO₂에서의 속도론적 거동 (kinetic behavior)은 2성분계 시스템인 환원된 TiO_{2-x}에서와는 다를 것으로 사료된다.

4-2-2. Region II

WO₃ 첨가에 의한 전하운반자의 농도보다 고유결함이 더 우세하기 때문에 환원된 rutile과 비슷한 거동을 보이므로, 이 영역에서 전기전도도와 산소분압의 관계 (logσ/log P_{O2})

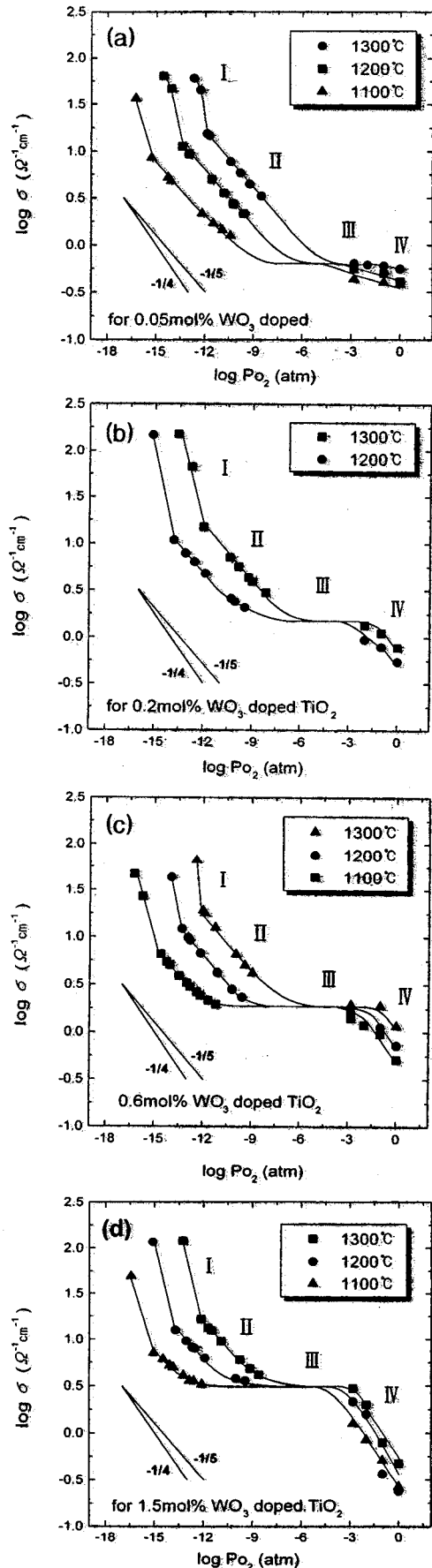


Fig. 7. Oxygen partial pressure dependence of electrical conductivity with temperature at (a) 0.05mol%, (b) 0.2mol%, (c) 0.6mol%, and (d) 1.5mol% W-doped TiO₂.

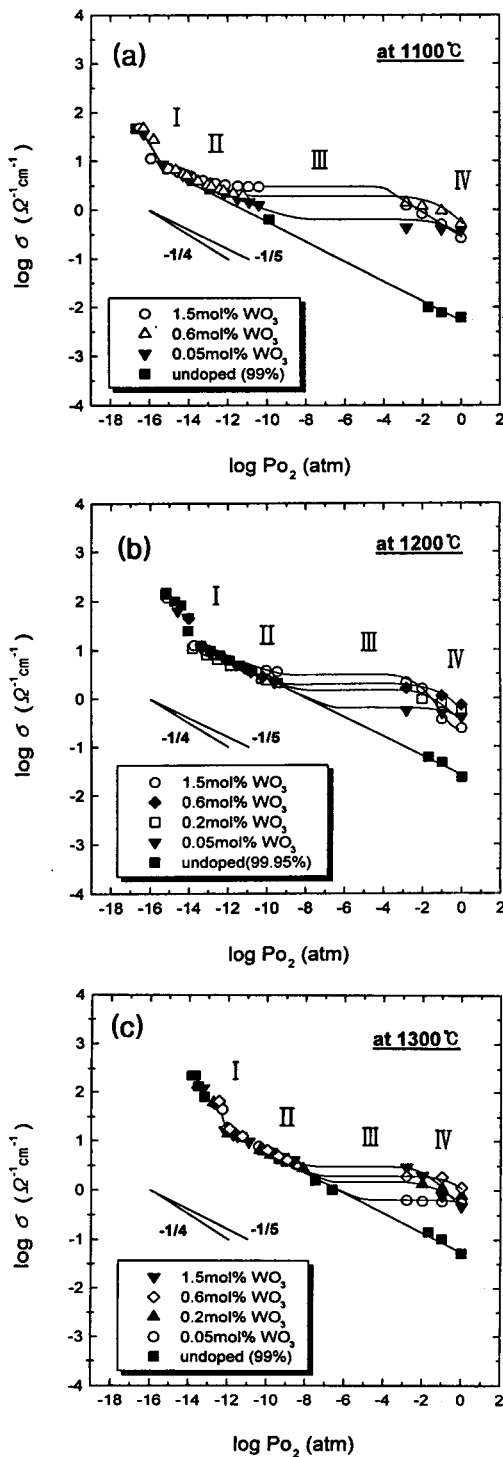


Fig. 8. Oxygen partial pressure dependence of electrical conductivity with the concentration of WO_3 at (a) 1100°C, (b) 1200°C, and (c) 1300°C.

는 $-1/5$ 을 나타낸다. 많은 연구 결과에 의하면 일정온도 이상에서 TiO_2 의 가장 안정한 형태인 rutile의 지배적인 결함이 Ti^{3+} 이라고 제안되었지만, 그 온도에 관해서는 연구자간에 약간씩의 차이를 나타내고 있다. thermogravimetry법에 의해 연구한 Marucco 등⁴⁾은 900°C 이상에서 Ti-침입이 나타난다고 주장하였고, 전기전도도 및 thermopower를 측정된 Nowotny 등¹⁷⁾은 1300K 이상에서, 전기전

도도를 측정된 K_{im} 등은 1170°C¹⁸⁾, 1070°C³¹⁾ 및 1050°C³²⁾ 이상의 고온에서 이 영역이 나타난다고 보고하였다.

첨가량이 일정할 경우, 온도가 증가할수록 열적인 여기에 의해 형성되는 TiO_2 고유의 결함이 더 높은 산소분압에서 형성되므로, 더 넓은 산소분압에서 이 영역이 관찰됨을 그림 7에서 볼 수 있다. 일정한 온도에서 첨가량이 증가할수록 첨가제의 영향이 지배적이므로 이 영역에 해당하는 산소분압 범위는 좁아짐을 그림 7에서 확인할 수 있다.

4-2-3. Region III

첨가하지 않은 TiO_2 에서 관찰된 전기전도도는 원자결함에 의한 것이지만, 6가 불순물을 첨가한 경우의 Region III의 환원 조건하에서 전기전도 거동은 W의 첨가량에 의해 지배되며 산소분압 변화에 대하여 전기전도도가 거의 일정한 특성을 나타내고 있다.

Ti^{4+} 의 이온반경과 W^{6+} 이온반경이 비슷하여 비교적 쉽게 치환되고, 식 (1)와 같이 W^{6+} 가 Ti^{4+} 를 치환하면서 발생하는 잉여 전자가 전기전도도에 기여하므로 온도와 산소분압이 일정할 경우 W의 첨가량이 증가할수록 전기전도도가 증가하였다.

중간 정도의 환원 분위기 하에서, 6가 양이온의 여분의 전하는 전자로 보상된다. 그림 7에서 알 수 있듯이 이 범위에서, 2차상을 형성하지 않는 첨가량까지는 W의 첨가량이 증가할수록 전하보상에 의해 전자 운반자 농도가 증가하는데, 이와 같은 전도 현상은 식 (1)의 기구로 설명될 수 있다. 이 영역은 WO_3-TiO_2 고용체로 전자 운반자의 농도가 산소분압과 온도보다는 W의 첨가량에 의존한다.

이 영역은 소결온도 이하에서는 온도에 무관할 것으로 보이며, 그림 8에서 나타난 것처럼 첨가량이 증가할수록 전도도는 증가하고, 첨가량에 따라 전도도 변화가 일정한 산소분압 범위는 넓어지고 있다.

4-2-4. Region IV

이 영역에서는 $\log \sigma$ 와 $\log P_{O_2}$ 의 관계에서 첨가한 산화물의 전도특성이 여전히 n-type로 남아있다. 첨가량이 적은 그림 7(a)의 경우에 이 영역은 명확히 나타나지 않으며, Region III과 구분하기가 어렵다. 그러나, 첨가량이 증가함에 따라(그림 7(b), (c)와 (d)) 1atm 근처의 높은 산소분압에서 기울기($\log \sigma / \log P_{O_2}$)는 약 $-1/4$ 를 나타내었다. 따라서, 이 영역은 첨가에 의한 영향으로 V''' 가 지배적인 영역으로 사료된다. 이러한 경향은 온도에 무관하게 동일한 경향을 나타냄을 그림 8에서 확인할 수 있다.

V''' 를 형성하는 결함반응식은 식 (2)과 (4)의 두 경우를 고려해 볼 수 있다. 그러나, 순수한 TiO_2 의 경우에는 1300°C의 1atm 근처의 산소분압 범위에서는 이러한 경향을 나타내지 않으므로 이 영역은 첨가제에 의한 영향으로 보여지고, 식 (2)보다는 식 (4)에 의한 결함반응에 의해 과화학적 산화물(overstoichiometric oxide)을 형성하는 것으로 생각된다.

전기적으로 하전된 점결함의 농도가 증가함에 따라 다른 결함과 coulomb의 힘에 의해 결함체(association)를 형성하는데, 1atm 근처의 높은 P_{O_2} 에서도 아래 반응에 의해서

2개의 단위 결합(dimer) 결합체나 3개의 단위 결합(trimer) 결합체를 형성함으로써 상대적으로 첨가량이 많은 1.5mol% WO₃를 첨가한 경우에는 1atm 근처의 높은 산소분압에서 m이 -4에서 이탈한 것으로 사료된다.

$$W_{Ti} + V_{Ti}''' = (W_{Ti} - V_{Ti}'''')''$$

$$2W_{Ti} + V_{Ti}''' = (W_{Ti} - V_{Ti}'''' - W_{Ti})''$$

산화분위기 하에서, 첨가된 W⁶⁺와 Ti⁴⁺의 이온반경 차이에 의해 발생하는 격자에너지를 최소화하기 위해서 점결합들이 coulomb의 인력에 의해 불규칙 회합(nonordered association)³³⁾을 하고, 이러한 결합들은 TiWO₅가 석출되기 전의 상태(precursor stage)로 TiWO₅의 형성에 중요한 역할을 할 것으로 보여진다.

5. 결 론

0.05~1.5mol%의 WO₃를 첨가한 TiO₂에서 점결합의 형태와 전기적 특성을 연구하기 위해 10⁰~10⁻¹⁷atm의 산소분압 범위 및 1100~1300℃의 온도 범위에서 전기전도도를 측정하였다.

첨가한 WO₃에 의해 액상(TiO₂-WO₃)이 형성되어 결정립의 크기와 밀도가 증가하였고, XRD 분석에 의하면 4.0mol% WO₃가 첨가된 경우에도 2차상이나 WO₃ 피크는 관찰할 수 없었다. 전기전도도의 산소분압 의존성(logσ/logP_{O₂})은 4영역으로 구분되어 다음과 같은 결합구역을 제안하였다.

1) 확장결합인 Magneli상 영역, 2) 고유결합이 지배적인 환원된 rutile 영역, 3) 첨가된 W⁶⁺이온이 Ti⁴⁺이온과 치환하여 전기전도도가 산소분압에 무관한 준확화양론적인 Ti_{1-y}W_yO₂영역, 4) 순수한 rutile에서 나타나지 않은 금속 부족형 과확화양론적 Ti_{1-y}W_yO_{2+y}영역

그리고, W가 첨가된 TiO₂의 전기전도도는 측정온도 및 산소분압과 첨가량의 영향을 받았다.

참 고 문 헌

1. P. Kofstad, "Thermogravimetric studies of the defect structure of rutile (TiO₂)", *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 1579-86 (1962)
2. 여철현, 김대욱, 최재서, "산화티탄의 비확화양론에 관한 연구", *대한 화학회지*, **20**, 5, 323-32 (1976)
3. K.S. Forland, "The defect structure of rutile", *Acta Chem. Scand*, **18**, 5, 1267-75 (1964)
4. 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. Solids*, **42** 363-7 (1981)
5. J. Gautron, J. F. Marucco, and P. Lemasson, "Reduction and doping of semiconducting rutile (TiO₂)", *Mat. Res. Bull.*, **16**, 575-80 (1981)
6. J.R. Akse and H.B. Whitehurst, "Diffusion of titanium in slightly reduced rutile", *J. Phys. Chem. Solids*, **39**, 457-65 (1978)
7. K. Hoshino, N.L. Peterson, and C.L. Wiley, "Diffusion and point defects in TiO_{2-x}", *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, 12, 1397-411 (1985)
8. 김명호, "Rutile 단결정에서 산소의 확산과 점결합", *한국요업학회지*, **28**(2), 989-95 (1991)
9. P.H. Zimmermann, "Temperature dependence of the EPR spectra of Niobium-doped TiO₂", *Physical Review B*, **8**, 8, 3917-27 (1973)
10. S.S. Kim, S.S. Jun, and M.J. Park, "ESR study of Cr³⁺ and Fe³⁺ in rutile (TiO₂)", *J. Kor. Phys. Soc.*, **23**, 1, 73-81 (1990)
11. J. Yahia, "Dependence of the electrical conductivity and thermoelectric power of pore and aluminum-doped rutile on equilibrium oxygen pressure and temperature", *Physical Review*, **130**, 5, 1711-19 (1963)
12. D.S. Tannhauser, "Experimental evidence from conductivity measurements for interstitial titanium in reduced TiO₂", *Solid state Communication*, **1**, 223-5 (1963)
13. R.N. Blumenthal, J. Coburn, J. Baukus, and W.M. Hirthe, "Electrical conductivity of nonstoichiometric rutile single crystals from 1000 to 1500 °C", *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 643-54 (1966)
14. R.N. Blumenthal, J. Baukus, and W.M. Hirthe, "Studies of the defect structure of nonstoichiometric rutile, TiO_{2-x}", *J. Electrochem. Soc., Solid State Sci.*, **114**, 2 (1967)
15. H. Sawatari, E. Iguchi, and R.J.D. Tilley, "Formation energies of point defects in rutile (TiO₂)", *J. Phys. Chem. Solids*, **43**, 12, 1147-55 (1982)
16. U. Balachandran and N.G. Eror, "Electrical conductivity in non-stoichiometric titanium dioxide at elevated temperatures", *J. Mater. Sci.*, **23**, 2676-82 (1988)
17. J. Nowotny, M. Radecka, and M. Rekas, "Semiconducting properties of undoped TiO₂", *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 6, 927-37 (1997)
18. 김명호, 백운규, "비양론성 Rutile에서 결합구조와 전기적 물성", *한국재료학회지*, **6**, 12, 1213-20 (1996)
19. M.H. Kim, U. Paik, S. Nahm, and J.D. Byun, "Electrical conductivity and oxygen diffusion in nonstoichiometric TiO_{2-x}", *The 9th International Meeting on Ferroelectricity*, **135** (1997)
20. J.F. Baumard and E. Tani, "Thermoelectric power in reduced pure and Nb-doped TiO₂ rutile at high temperature", *Phys. Stat. Sol.*, **A39**, 373-82 (1977)
21. E. Tani and J.F. Baumard, "Electrical properties and defect structure of rutile slightly doped with Cr

- and Ta", *J. Solid State Chem.*, **32**, 105-13 (1980)
22. 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, 709-17 (1985)
23. B. Poumellec and J.F. Marucco, "Electron transport in $Nb_xTi_{1-x}O_2$ with $0.04 < x < 1$ ", *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, 1, 71-77 (1985)
24. G. Levin and C.J. Rosa, "The defect structure, nonstoichiometry and electrical conductivity of MO_2 oxides doped by pentavalent oxides", *Z. Metallkunde*, **70**, 10, 646-52 (1979)
25. D.R. Gaskell, "Introduction to metallurgical thermodynamics, 2nd edition", Hemisphere Publishing Corporation, 241-44 (1983)
26. 이주신, "산소 이온전도체 안정화 지르코니아의 응용", *요업재료의 과학과 기술*, **9** (2), 208-18 (1994)
27. M.N. Rahaman, "Ceramic processing and sintering", Marcel Dekker, Inc., 515-582 (1995)
28. Ernest M. Levin, Carl R. Robbins and Howard F. McMurdie, "Phase diagrams for ceramists", The American Ceramic Society Inc., **3**, 171 (1975)
29. S.J. Kang, K.H. Kim, and D.N. Yoon, "Densification and Shrinkage during liquid-phase sintering", *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (2) 425-27 (1991)
30. L.A. Bursil and M.G. Blanchin, "Structure of cation interstitial defects in nonstoichiometric rutile", *J. Physique Lett.*, **44**, L165-170 (1983)
31. M.H. Kim, S.B. Baek, U. Paik, S. Nahm, and J.D. Byun, "Electrical conductivity and oxygen diffusion in nonstoichiometric TiO_{2-x} ", *J. Kor. Phys. Soc.*, **32**, S1127-30 (1997)
32. 백승봉, 김명호, "반도성 rutile의 전기적성질 및 점결함형태", *한국재료학회지*, **8** (10) 931-7 (1998)
33. J.F. Baumard and E. Tani, "Electrical conductivity and charge compensation in Nb doped TiO_2 rutile", *J. Chem. Phys.*, **67**, 3 857-60 (1977)