



# 벌크 TiO<sub>2</sub> 산소 공공 결함에 대한 이론적 이해

최재혁<sup>1</sup>, 이준호<sup>1</sup>, 이태훈<sup>1,2</sup> 

<sup>1</sup> 전북대학교 신소재공학부 전자재료공학전공

<sup>2</sup> 전북대학교 수소연료전지연구센터

## Theoretical Insights into Oxygen Vacancies in Reduced Bulk TiO<sub>2</sub>: A Mini Review

Jaehyuk Choi<sup>1</sup>, Junho Lee<sup>1</sup>, and Taehun Lee<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Division of Advanced Materials Engineering, Jeonbuk National University, Jeonju 54896, Korea

<sup>2</sup> Hydrogen and Fuel Cell Research Center, Jeonbuk National University, Jeonju 54896, Korea

(Received March 5, 2024; Revised March 19, 2024; Accepted March 22, 2024)

**Abstract:** Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) holds significant scientific and technological relevance as a key photocatalyst and resistive random-access memory, demonstrating unique physicochemical properties and serving as an *n*-type semiconductor. Understanding the density and arrangement of oxygen vacancies ( $V_{O_s}$ ) is crucial for tailoring TiO<sub>2</sub>'s properties to diverse technological needs, driving increased interest in exploring oxygen vacancy complexes and superstructures. In this mini review, we summarize the recent understandings of the fundamental properties of oxygen vacancies in bulk rutile (R-TiO<sub>2</sub>) and anatase (A-TiO<sub>2</sub>) based on DFT and beyond method. We specifically focus on the excess electrons and their spatial arrangement of disordered single  $V_O$  in bulk R and A-TiO<sub>2</sub>, aligned with the experimental findings. We also highlight the theoretical works on investigating the geometries and stabilities of ordered  $V_{O_s}$  complexes in bulk TiO<sub>2</sub>. This comprehensive review provides insights into the fundamental properties of excess electrons in reduced TiO<sub>2</sub>, offering valuable perspectives for future research and technological advancements in TiO<sub>2</sub>-based devices.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub>, Oxygen vacancies, Density-functional theory, Computational materials simulation

### 1. 서론

산소 공공 결함(oxygen vacancies, 이하  $V_{O_s}$ )은 금속 산화물에서 가장 흔한 결함 중 하나로, 이 결함은 시료 제작 과정 중에 쉽게 생성된다 [1,2].  $V_{O_s}$ 이 생성되면 금속 산화물 내에 여분의 전자가 도입되어 시스템의 전자 구조

및 전기적 특성이 변화하게 되며, 이러한 변화는 광촉매, resistive switches, 고체 산화물 연료 전지와 같은 다양한 응용 분야에 이점으로 작용한다 [3,7,8].

$V_{O_s}$ 는 이산화 타이타늄(이하 TiO<sub>2</sub>)과 같은 환원성 산화물에서 특히 중요한 역할을 한다. 환원성 산화물에서는 내재 결함으로써  $V_{O_s}$ 가 열역학적으로 존재하기 용이하며, 이러한 재료에서는  $V_{O_s}$ 의 농도와 배열을 조절하는 것이 물리, 화학 특성을 조작하는 효과적인 전략이다 [1,2,4,9]. 이와 같은 전략은 환원성 산화물의 다양한 응용 분야에서 성능을 향상시키는 데 주요한 방법이 된다. 특히 TiO<sub>2</sub> 내  $V_{O_s}$  거동 및 이를 제어하는 방법을 이해하는 것은 TiO<sub>2</sub>의 주 응용 분야 효율에 직접적인 영향을 준다. 일례로 resistive

✉ Taehun Lee; [taehun.lee@jbnu.ac.kr](mailto:taehun.lee@jbnu.ac.kr)

Copyright ©2024 KIEEME. All rights reserved.  
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

random access memory에서 인가 전위에 의한  $V_{OS}$  clustering은 전기 전도성을 가지게 하는 작동 원리이며, 이에 근거할 때  $TiO_2$  기반의 고효율 소자 개발을 위해서는  $V_{OS}$  거동 메커니즘에 대한 이해가 필요하다 [6]. 또한 광촉매 응용 분야에서는  $TiO_2$  표면  $V_{OS}$ 가 촉매 반응성과 연관성이 있는 것으로 알려져 있기 때문에,  $TiO_2$  구조체에서 표면  $V_O$ 를 효과적으로 생성하고 제어하는 기술은 매우 중요하다 [9,10].

본 리뷰 논문은  $TiO_2$  내  $V_{OS}$  거동에 대한 연구 사례들을 간략히 정리하고, 이론적 분석 기법에 근거한 기수행 연구 결과들을 살펴봄으로써  $TiO_2$  내  $V_{OS}$ 가 격자 및 전자 구조에 미치는 영향을 이해하는 데 목적이 있다. 이를 위해  $TiO_2$  내  $V_{OS}$  농도에 따른 결함 구조에 대한 실험 결과를 요약적으로 제시하고, 나아가 그 결함 구조들이 결함 준위(defect level) 및 전기 전도성에 미치는 영향에 대해 최신 이론 결과들을 근거로 설명한다. 또한  $V_O$  생성으로 도입된 과잉 전자(excess electron)가  $TiO_2$  소재 내  $Ti^{3+}$  생성에 미치는 영향과 과잉 전자의 결정 구조 내에서의 localization (편재) 현상을 소개할 것이다. 최종적으로는  $TiO_2$   $V_{OS}$ 의 배열 및 구조와 전자 구조와의 상관관계를 이해하고, 이를 통해  $TiO_2$  소재를 활용한 소자의 성능을 향상시키는 데 요구되는 기초 지식을 제공하고자 한다.

## 2. $TiO_2$ $V_{OS}$ 시료 특성 및 결함 구조 관련 주요 연구 주제

도핑(doping)은 금속 산화물 반도체에  $V_O$ 를 도입하는 데 가장 오래되고 선호되는 기술 중 하나이다 [1,2]. 도핑 과정은 금속 산화물 합성 중에 적용될 수도 있고, 합성 후 처리 과정에서 수행될 수도 있다. 같은 맥락에서  $TiO_2$  내에 적절한 원소를 도핑 함으로써, 결정 구조에  $V_O$  농도를 증가시키는 연구들이 다수 보고된 바 있다. 대표적으로  $TiO_2$  내  $V_O$  농도를 증가시키는 것으로 알려진 도핑 금속 원소는 Ce, Fe, Zn 등이 있으며 비금속 원소로는 C, F, N, S 등이 존재한다. 본 리뷰에서는 불순물 도핑과  $TiO_2$   $V_{OS}$ 의 물리, 화학적인 상관관계에 대해서는 다루지 않기 때문에, 도핑에 따른  $TiO_2$  내  $V_O$  거동 변화 및 그에 따른 전자 구조 변화에 대해 보다 깊은 이해는 관련 참고 문헌을 참고하기 바란다 [1,2].

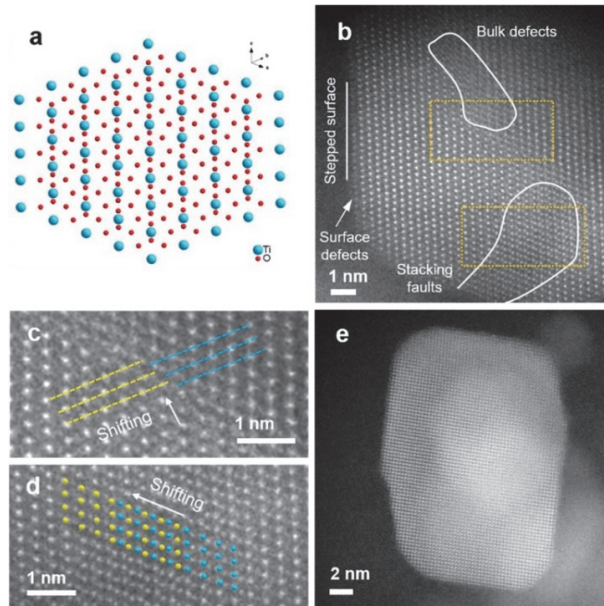
도핑 기법 외에도 용액 기반 합성 및 전기화학적 처리를 통해서도 쉽게  $TiO_2$  결정 구조에  $V_O$  농도를 증가시킬 수 있다. 특히  $TiO_2$  합성에 사용되는 전구체 및 합성 조건에 따라서  $TiO_2$  시편의 화학양론(stoichiometry) 조절이

가능한 것으로 알려져 있다. 또한 용액 환경에서 합성된  $TiO_2$ 를 특정 온도 및 산소 환경에서 열처리를 하면, 시편 내  $V_O$  농도 및 배열 상태를 조절할 수 있는 것으로 보고되었다 [1,2]. 본 리뷰의 목적은  $TiO_2$  구조체 내에 도입된  $V_{OS}$ 의 배열과  $V_O$  생성으로 도입된 과잉 전자(excess electron)가 전자 구조에 미치는 영향을 탐구하는 것에 있다. 실험 기법 및 조건에 따른  $V_O$ 를 포함하는  $TiO_2$  구조체 합성 및 특성 평가(characterization)에 관심 있는 독자들은 관련 연구 및 문헌을 참고하기 바란다 [1,2].

일반적으로  $TiO_2$  내  $V_O$  결함 농도는 매우 낮은 것으로 알려져 있다 ( $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) [1,2]. 물론 합성된  $TiO_2$  구조체의 형태 및 같은 시료 내에서도 표면 또는 벌크(bulk) 같은 특정 영역에 따라서  $V_O$  농도가 달라질 수 있다. 특히 선 수행된 연구 결과에 따르면, 실험 조작을 통해  $TiO_2$  시료의  $V_{OS}$  농도를 의도적으로 증가시켰을 경우, 격자 내에 무작위로 분포된 점 결함 형태의  $V_O$ 이 군집(cluster)을 이뤄 질서(order) 있는 형태로 배열될 수 있음이 보고되었다 [3-5,7]. 또한, 이러한 군집의 배열 형태는 점 결함의 집합체인 cluster, 특정 면 방향에 정렬된 평면(plane), void와 같은 다양한 차원의 형태로 형성될 수 있다고 보고되었다. 특히 합성 방법 및 조건에 따라  $V_{OS}$  배열 질서도가 다양해질 수 있는 것으로 알려져 있다 [3-5]. 또한 국부적으로  $TiO_2$ 의 환원 정도가 높은 상태에서 열처리를 수행하면, 일정한 주기성을 가지는 superstructure로 상전이가 일어나는 것이 보고되었다 [5]. 이 superstructure의  $V_{OS}$  배열 형태에 대해서는 여전히 논의 중에 있으며, 일부 연구자들은 이  $V_{OS}$  superstructure가  $TiO_2$  Magnéli 상 [6]과 유사한 형태일 것으로 추론하고 있다 [4,5].

일반적인 관점에서 금속 산화물에 존재하는  $V_{OS}$  위치 및 배열의 형태를 식별하는 것은 도전적이다. 분광기(spectroscopy) 및 광학기기(microscopy)를 통해 확인되는  $V_O$ 의 증거는 간접적이다 [1,2]. 특히  $V_{OS}$ 가 군집되어 있을 경우,  $V_{OS}$ 의 크기 및 clustering의 질서 정도 등은 positron annihilation lifetime spectroscopy를 이용하여 측정하지 않는 이상, 분석하기가 어렵다. 그림 1에서 볼 수 있는 것처럼 최근에는 high resolution transmission electron microscopy (HRTEM)를 통해  $TiO_2$   $V_O$  분포 형태를 간접적으로 확인하는 연구들이 수행되었다 [2,3]. 또한 구조적으로  $TiO_2$  내  $V_{OS}$ 가 증가하면,  $V_{OS}$  배열 형태를 식별하기 어려워지는데, 이는 구조적으로 무질서도가 높아지면서 결정성이 줄어, HRTEM 도출 결과로부터 원자 위치를 특정하기 어려워지기 때문이다.

$V_{OS}$ 의 구조적 특이성을 분석하는 것과 함께, 전자 구조 관점에서  $V_{OS}$ 가  $TiO_2$  결함 준위(defect level)에 미치는 영



**Fig. 1.** Morphology and structural characteristics of  $\text{TiO}_{2-x}$ : (a) structural model of R- $\text{TiO}_2$ , (b) HAADF-STEM image of  $\text{TiO}_{2-x}$ , (c,d) close-up of the marked areas (yellow dashed lines) in (b), and (e) HAADF-STEM image of  $\text{TiO}_{2-x}$  under different experimental conditions (reprinted with permission from [3]).

향을 탐구하는 것도 중요한 연구 주제이다. 특히  $\text{TiO}_2$  전도대(conduction band)의 약 0.8 eV 밑에 존재하는 defect level의 결함 구조 관점에서 원인을 찾는 것이 주 연구 관심사였다 [8,11]. 이 준위는 infrared 및 core-level X-ray spectroscopy 또는 electron spin resonance를 통해 관측되었으며, 일반적으로  $\text{Ti}^{3+}$ 에 의해 나타나는 준위인 것으로 밝혀졌다 [8,11]. 관련하여 이  $\text{Ti}^{3+}$  상태를 만들어내는 구조적 결함 요인을 확인하는 것과 이러한  $\text{Ti}^{3+}$  상태(또는 결함 구조)가  $\text{TiO}_2$ 의 *n*-type 전기 전도성에 미치는 영향을 탐구하는 것은 오랜 연구 주제였다.

$\text{TiO}_2$   $V_{\text{O}}$ s 농도 변화에 따른 결정 구조 및 전자 구조 변화를 이해하는 것은 중요한 연구 주제이며, 실험 분석만을 통해서 이 상관관계를 이해하기는 매우 어렵다. 다음 장에서는 격자 내에 무작위로 분포된 점 결함 형태  $V_{\text{O}}$ 의 구조와 그 구조의 defect level과  $V_{\text{O}}$ 의 과잉 전자가 격자 내 분포 형태에 대한 이론 연구 결과를 살펴볼 것이다. 그 이후  $\text{TiO}_2$   $V_{\text{O}}$ s의 다양한 배열 형태(점 결함의 집합체, 특정 선 또는 면 방향으로 정렬된 형태)를 최근 이론 연구를 중심으로 확인해 볼 것이다.

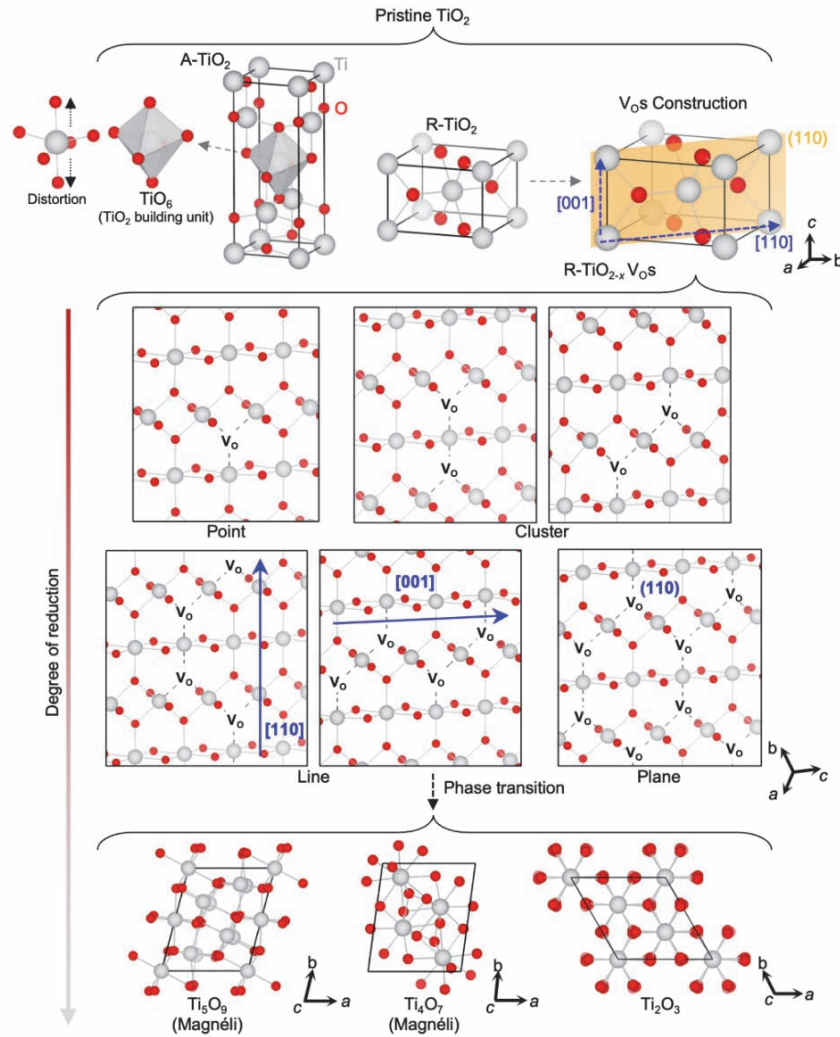
### 3. 결함을 포함하지 않은 $\text{TiO}_2$ 구조 및 전자 구조 특성

본 리뷰의 주요 주제에 진입하기 전에,  $\text{TiO}_2$ 의 결정 구

조와 원자 배열에 대해 간략히 설명한다.  $\text{TiO}_2$ 는 반응 조건에 따라서 다양한 다형체 상(polymorphic phase)을 형성할 수 있다. 자연 발생 구조들은 anatase (이하 A- $\text{TiO}_2$ ), rutile (이하 R- $\text{TiO}_2$ ), brookite가 대표적이다. 상온에서 가장 안정한 상은 R- $\text{TiO}_2$ 이며, 광촉매로 높은 활성을 보이는 상은 A- $\text{TiO}_2$ 이기 때문에 R- $\text{TiO}_2$  및 A- $\text{TiO}_2$ 가 주 연구 대상이다. 이러한 이유로 본 리뷰도 R- $\text{TiO}_2$  및 A- $\text{TiO}_2$  상의  $V_{\text{O}}$ s의 배열과  $V_{\text{O}}$  생성으로 도입된 과잉 전자(excess electron)가 전자 구조에 미치는 영향에 집중한다.

A- $\text{TiO}_2$  및 R- $\text{TiO}_2$ 는 tetragonal 결정 구조(각각  $I_{41}/amd$  및  $P_{42}/mnm$  공간군을 가짐)를 가진다 (그림 2 상단 참고). 각 상들을 구성하는 기본 구조 단위는 Ti 원자를 중심으로 O 원자가 팔면체 형태로 배열되어 있는  $\text{TiO}_6$ 이며, 이로 인하여 Ti 원자의 O 원자와의 배위수는 6이 된다. 또한  $\text{TiO}_6$  팔면체 연결성에 의해 A- $\text{TiO}_2$  및 R- $\text{TiO}_2$  구조가 결정된다.  $\text{TiO}_2$  내에서  $\text{TiO}_6$ 는 서로 모서리 또는 가장 자리를 공유하면서 연결되어 있다.  $\text{TiO}_6$ 는 완벽한 팔면체를 이루지 않고, 수직 방향의 Ti-O 결합 길이가 늘어나 있는 형태로 구조적 왜곡(이하 distortion)을 가진다 (그림 2 상단 참고).

결함을 포함하고 있지 않은 A- $\text{TiO}_2$  및 R- $\text{TiO}_2$ 의 밴드 갭(band gap)은 3.2 및 3.0 eV로 일반적으로 태양광 스펙트럼에서 주로 자외선(UV)을 흡수한다 [1,2]. 전자 구조적인 관점에서  $\text{TiO}_2$ 를 이해해 보면, Ti 원자의 4s 및 3d 궤도에서의



**Fig. 2.** (Top) Bulk  $\text{TiO}_2$  polymorphs (R- $\text{TiO}_2$  and A- $\text{TiO}_2$ ) structures and  $\text{TiO}_6$  structural unit of bulk  $\text{TiO}_2$ , (Middle) oxygen vacancies ( $V_{\text{O}}$ ) structures in R- $\text{TiO}_2$  depending on the dimensionality, and (Bottom) reduced  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  phases due to thermodynamic driving forces at R- $\text{TiO}_2$  with high concentrations of  $V_{\text{O}}$  (reprinted with permission from [20]).

네 개의 전자를 두 개의 산소 원자의  $2p$  궤도로 전달하고, 이 과정을 통해서  $\text{Ti}^{4+}$  및  $\text{O}^{2-}$ 의 형식 전하(formal charge)를 갖는다. 이 과정을 통해  $\text{Ti}^{4+}$  이온은  $3d^0$  전자 구성을 가지게 되며, 결함을 포함하지 않은  $\text{TiO}_2$ 의 전도대(conduction band)는  $\text{Ti } 3d$  상태에 의해 지배되는 반면 가전자대(valence band)는 대부분  $\text{O } 2p$  궤도로 구성되어 있다.

#### 4. R- 및 A- $\text{TiO}_2$ 점 $V_{\text{O}}$ 의 defect level 및 전자 분포

구조적인 관점에서  $\text{TiO}_2$   $V_{\text{O}}$  결함 이론 분석 연구는  $\text{TiO}_2$  내  $V_{\text{O}}$ 가 극미량 존재하며, 삼차원 공간에 점과 같은

형태로 (0차원) 존재한다고 가정한다 [8-10]. 또한 결함 간에 서로 상호 작용을 하지 않음을 기본 가정으로 연구해 왔다. 이런 가정들을 기초로 하여, 비교적 큰 (최대 ~500 원자로 구성된) supercell 결정 구조에 점 형태의 단일 또는 복합 원자 결함 구조체를 제작하여 계산을 수행해 왔다. 즉 벌크  $\text{TiO}_2$  시편에 존재하는  $V_{\text{O}}$  간에는 규칙적 배열이 존재하지 않으며, 전자 구조적인 관점에서 서로에게 영향을 주지 않는다고 가정한다. 많은 경우에 이와 같은 접근은 무질서도가 높은 형태로 미량 존재하는  $V_{\text{O}}$ 를 잘 모사한다. 이런 가정을 기반으로  $\text{TiO}_2$  내  $V_{\text{O}}$ 의 결함 생성 에너지, 전자 에너지 준위에 대한 많은 연구 결과가 보고되었다.

$\text{TiO}_2$  내 무작위 점  $V_{\text{O}}$ 의 전자 에너지 준위에 대한 연구

사례를 전달하기 전에, 결함 구조를 분석 및 평가하는 양자 역학 기반의 원자 단위 구조체를 모사 방법론에 대해서 기술하겠다. 밀도 범함수 이론(density functional theory, 이하 DFT)은 양자역학 기반의 전자 구조를 계산하는 기법으로, 전자의 준위 및 에너지를 특정한 함수인 전자 밀도 함수로 설명한다. 또한 전자의 운동에 대한 확률 분포를 계산하여 분자 및 (주기성을 가진) 소재의 전자 구조와 관련된 물리, 화학적 특성을 예측하는 데 응용된다. DFT 계산은 반도체 소재 내에서 원자 단위의 결함 구조 예측을 가능하게 하였으며, 열역학 이론과 결합하여 열역학 결합 준위(defect level)를 효과적으로 도출할 수 있게 하였다. 또한 DFT 전자 밀도를 형상화함으로써, 결함을 포함하는 격자 공간 내에 전자의 분포 형태에 대해 이해를 가능하게 하였다. 이는 실험 분석을 통해서 해석이 어려운, 격자 공간 내 결함에 의한 구조 왜곡(distortion)과 반도체 소재에서의 hole 또는 electron 운반자(carrier) 특성에 대한 기초 지식을 제공하였다.

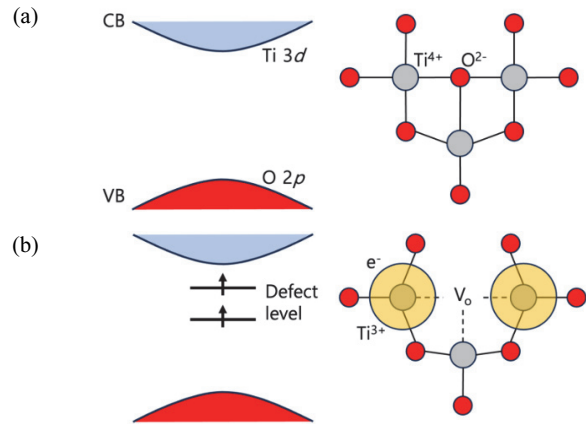
통상적인 DFT 계산은 self-interaction error 때문에, 편재화(localized)된 전자 구조에 대한 예측 및 밴드 갭에 대해서 일부 부정확한 정보를 제공하는 것으로 알려져 있다 [11]. 추가적인 계산 비용이 요구되기는 하나, 이를 극복하기 위해 (주로 금속) 원자의 특정 궤도( $d$  또는  $f$  궤도)에 empirical 방법을 통해 결정된 Hubbard  $U$  값을 통해 보정해 준다 [11]. 또는 흔히 hybrid functional이라고 일컫는 방법을 사용하여 보정을 하기도 하는데 이는 DFT 수식의 exchange-correlation 부분에 대해 Hartree-fock term을 포함시켜 더 나은 에너지 및 전자 구조 예측하는 기법이다 [11]. 본 리뷰는 비교적 최근 정보를 다루기에 통상적인 (LDA, GGA에 근거한) DFT 계산보다는 Hubbard  $U$  값을 이용하는 DFT+ $U$  또는 hybrid functional 계산에 근거한 연구 결과들을 전달한다.

TiO<sub>2</sub>에서 한 개의 중성 O 원자를 제거하면 두 개의 과잉 전자가 발생한다. 이 과잉 전자는 국부적으로 격자 왜곡을 일으키며, 전자 편재화 또는 쏠림(electron localization) 현상을 유도하기도 한다. 그림 4에 시각화된 것처럼 과잉 전자가 격자 공간 내에 존재 가능성은 다양하다. 비어 있는 V<sub>O</sub> 결함 위치에 전자가 편재화(localization)될 수 있다. 이를 소재의 특성에 따라서 F-center라고 명명하기도 한다. 또 다른 가능성은 배위수가 5개가 된 결함 근처 Ti 원자(또는 원자들)에 분포될 수도 있다. 또한 V<sub>O</sub> 결함 근처에 전자가 편재화되는 것이 아니라 결함을 포함하지 않는 TiO<sub>6</sub>에 편재화될 가능성도 존재한다.

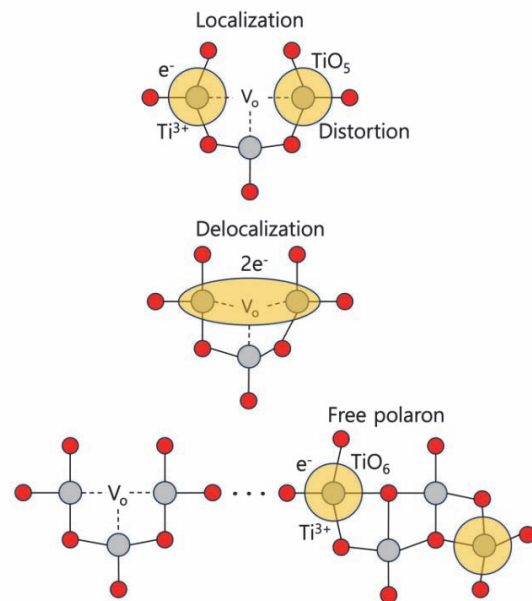
일반적으로 전자 편재화로 생겨난 왜곡 격자 공간과 그 공간에 존재하는 전자를 가상 입자로 규정하여, 폴라론

(polaron)이라고 명칭한다 [14]. Ti 원자 위치에 편재화된 전자들은 Ti<sup>4+</sup>를 Ti<sup>3+</sup> 상태로 환원시키며, 밴드 갭 내에 새로운 준위를 도입시킨다 (그림 3 및 4의 관련 모식도 참고). 이 과잉 전자는 다양한 응용 분야에 영향을 미친다. 우리는 위와 같은 다양한 폴라론 배열 가능성에 기반해 TiO<sub>2</sub> 격자 내에 V<sub>O</sub> 결함으로 인한 과잉 전자의 분포를 이해할 것이다.

R-TiO<sub>2</sub> V<sub>O</sub>의 과잉 전자 상태에 대해 다수의 DFT 연구



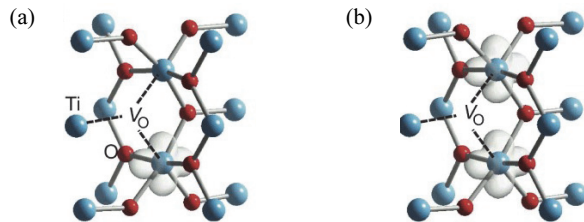
**Fig. 3.** (a) Schematic diagram of the electronic structure of R-TiO<sub>2</sub> and (b) defect levels with two electrons due to formation of 1V<sub>O</sub> and electron localization at Ti atomic positions, forming Ti<sup>3+</sup> states.



**Fig. 4.** Possible scenarios when two excess electrons introduced by V<sub>O</sub> in the lattice structure of R-TiO<sub>2</sub> (for detailed explanation, refer to the main text).

가 수행되어 왔으나, 이론적 방법과 세부 계산 사항에 따라서 예측 값에 차이가 있다. 2010년에 수행된 hybrid functional 연구에 의하면 단일  $V_O$  형성될 때, 2개의 과잉 전자들은 (스핀 쌍을 이루는) singlet 상태를 이루면서, 배위수가 5개가 된 결함 위치 근처의 Ti 원자들에 비편재화 (delocalized)되는 경향이 있다고 보고되었다 [9]. 반면, 일부 후속 DFT+ $U$  계산 및 hybrid functional 계산들은 2개의 과잉 전자 상태가 배위수가 5개가 된 결함 위치 근처의 Ti 원자들에 대칭적 또는 비대칭적으로 편재화되는 동일한 경향이 있음을 보고하였으나, 스핀은 triplet 상태( $S=1$ )를 이룰 때 더 안정한 것으로 보고하였다 [12]. 하지만 2013년 hybrid functional 계산에 따르면,  $V_O^{2+}$  근처 배위수가 5인 2개의 Ti 원자들에 전자가 triplet 상태를 이루면서  $d$  궤도 형태로 편재화되는 것이 기존에 보고된 상대적으로 비편재화 상태보다 0.15 eV 안정하다고 보고되었다 (그림 5) [8]. 2012년에 Deák 등에 의해 수행된 연구에서도 유사하게  $V_O$  위치에 인접한 Ti 원자에서 전자가 편재화될 수 있는 것으로 확인되었다 [10].

일반적으로 결함 형성 에너지를 기반으로 한 열역학 charge transition level 계산을 통해 결함 준위(defect level)를 예측한다 [11,15]. 이 계산을 통해 보편적으로 받아들여지는 사실은 R-TiO<sub>2</sub>  $V_O$ 는 shallow donor 상태를 형성하며  $n$ -type 전기 전도성에 기여한다는 것이다. 그러나 어떤 charge 상태를 가지는  $V_O$ 이 안정화될 수 있는지에 대해서는 계산 방법에 따라서 조금씩 다른 양상을 보여준다. 2010년 hybrid functional 계산에 의하면, R-TiO<sub>2</sub>에서  $V_O$ 는 +2 전하 상태만 가질 수 있다고 확인하였으나 [9], 이후의 후속 연구들에 의하면, 약 0.1, 0.6 eV 위치에서 charge transition level를 보이면서,  $V_O$ 가 +2, +1, 중성 전하 상태를 모두 가질 수 있는 것으로 보고되었다 (그림 6) [13]. 이 결함 준위 예측 값은 ESR 및 EELS 실험 결과(~0.8 eV)와 매우 근접하며, 이러한 연구 결과는 R-TiO<sub>2</sub>  $V_O$ 가 shallow donor로 역할 하면서  $n$ -type 전도성에 기여함을 증명하였다 [11].

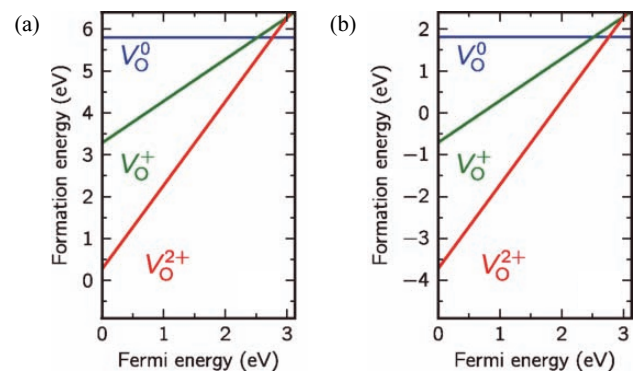


**Fig. 5.** Interaction between polarons and  $V_O$  in R-TiO<sub>2</sub>: spin density of (a) a single polaron and (b) two polarons located at Ti sites (reprinted with permission from [8]).

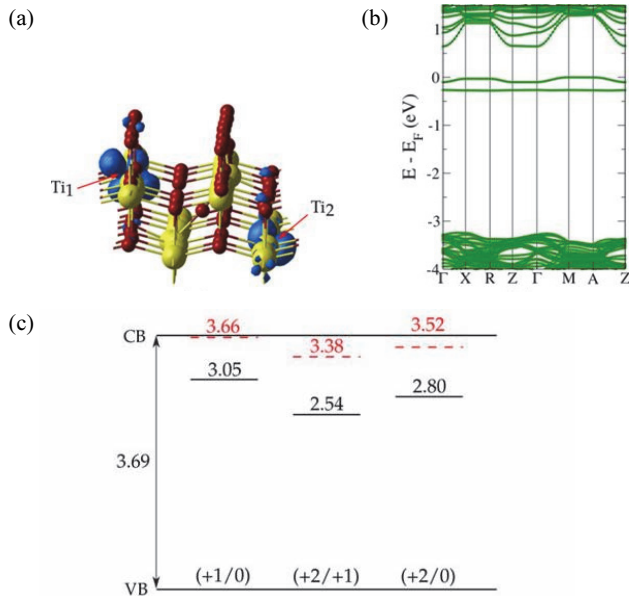
Electron paramagnetic resonance 분석에 의해 밝혀진 바에 따르면, R-TiO<sub>2</sub>는 격자 구조 내에서 쉽게 폴라론을 형성하는 것으로 알려져 있다 [14]. TiO<sub>2</sub> 내 폴라론 형성에 기여하는 전자 donor는 Ti interstitial 또는  $V_O$  결함으로 밝혀진 바 있다 [14]. 이를 이론 계산 결과와 연관지어 보면, 상대적으로 낮은  $V_O$ 의 폴라론 trapping 에너지 (약 ~0.1 eV)는 room temperature에서 열적으로 해리되어 결정 구조에 free 폴라론 또는 전도대에서 이동이 가능한 전자들 생성에 용이한 것으로 확인된다 [8].

다음은 A-TiO<sub>2</sub> 점  $V_O$ 에 대한 이론 수행 연구 사례에 대해서 탐구해 보자. 위 R-TiO<sub>2</sub> 경우에서 살펴본 바와 유사하게, A-TiO<sub>2</sub>  $V_O$ 에 의해 생성된 2개의 전자는 에너지 관점에서 경쟁하면서 여러 Ti 원자들에 분산될 수도 있고 단일 Ti 원자에 개별적으로 편재화될 수 있다. 먼저 설명해야 하는 부분은 상대적으로 R-TiO<sub>2</sub>에 비해서 A-TiO<sub>2</sub> 격자 내에  $V_O$  결함으로 인한 과잉 전자의 분포 및 defect level에 대한 이해는 상대적으로 미흡하다는 것이다 [15]. 또한 A-TiO<sub>2</sub>  $V_O$  결함의 에너지 이론적 예측 값 및 전자 분포는 적용된 이론 방법론 및 결함 농도(계산에 사용된 supercell 크기)에 따라서 상이한 값을 도출할 수 있는 것으로 알려져 있다 [15].

2015년에 발표된 hybrid functional 계산에 의하면, A-TiO<sub>2</sub> 격자 내에  $V_O$ 의 과잉 전자는 triplet 상태를 이루면서, 배위수가 낮은 결함 근처의 Ti 원자들에 비편재화됨이 확인되었다 [16]. 이는 기수행된 DFT+ $U$ 결과와 유사하다 [30]. 이 보고는 R-TiO<sub>2</sub>가 결함이 없는 TiO<sub>6</sub> 격자 구조에 폴라론을 형성할 수 있다는 보고와 대조되는 발견이다. 물론 A-TiO<sub>2</sub>에서 TiO<sub>6</sub>에 폴라론 형성 가능성에 대해서는 논의의 여지가 존재하긴 하지만 [14], 일반적으로 (A-TiO<sub>2</sub> 벌크에서는) TiO<sub>6</sub>에 강한 전자 편재화가 에너지적으로 불안정하다고 받아들여지고 있다. 즉  $V_O$ 의 두 과잉 전자는 결



**Fig. 6.**  $V_O$  formation energy in R-TiO<sub>2</sub> under (a) oxygen-rich and (b) oxygen-poor conditions (reprinted with permission from [13]).



**Fig. 7.** Electronic properties of 1V<sub>0</sub> in A-TiO<sub>2</sub>: (a) neutral 1V<sub>0</sub> spin density [the yellow (large) and red (small) spheres represent Ti and O atoms, respectively], (b) electronic band structure, and (c) optical (solid, black) and thermodynamic (dashed, red) charge transition levels (reprinted with permission from [15]).

함 근처에 강하게 결합되어 있을 가능성이 높다 [14]. 그러나 일부 hybrid functional 계산 결과들은 A-TiO<sub>2</sub> 상에서도 V<sub>0</sub>에 의한 두 과잉 전자가 결합 근처에 머무르는 것이 아니라, 결합이 존재하지 않는 결정 구조에도 존재할 수 있다고 보고하였다 [29].

R-TiO<sub>2</sub> 비해 A-TiO<sub>2</sub>의 큰 전기 전도도[17]는 열역학적 charge transition level 분석을 통해 이해할 수 있다 [15]. R-TiO<sub>2</sub>와 비슷하게 계산 접근 방법에 따라서 V<sub>0</sub>가 +2, +1, 중성 전하 상태를 모두 가질 수 있다는 연구 결과와 +2 상태로만 존재할 수 있다는 연구 결과가 존재하기는 하나, DFT+*U* 및 hybrid functional 계산 모두 R-TiO<sub>2</sub> V<sub>0</sub>가 shallow donor로 역할 하면서 *n*-type 전도성에 기여함을 증명한다 [15].

### 5. 선 또는 면의 형태로 분포되어 있는 TiO<sub>2</sub> V<sub>0</sub>s

이번 장에서는 무질서도가 높은 형태로 존재하는 점 V<sub>0</sub>s에 대한 이해를 넘어, 구조적으로 질서도가 높은 V<sub>0</sub>s에 대해 살펴볼 것이다. 이런 질서도가 높은 V<sub>0</sub>s 구조체는 복잡성이 점 V<sub>0</sub>s에 비해 높으며, 이러한 이유로 선행 연구의 수도 제한적이다 [20]. 또한 V<sub>0</sub>s로 인해 도출된 다량의 과잉

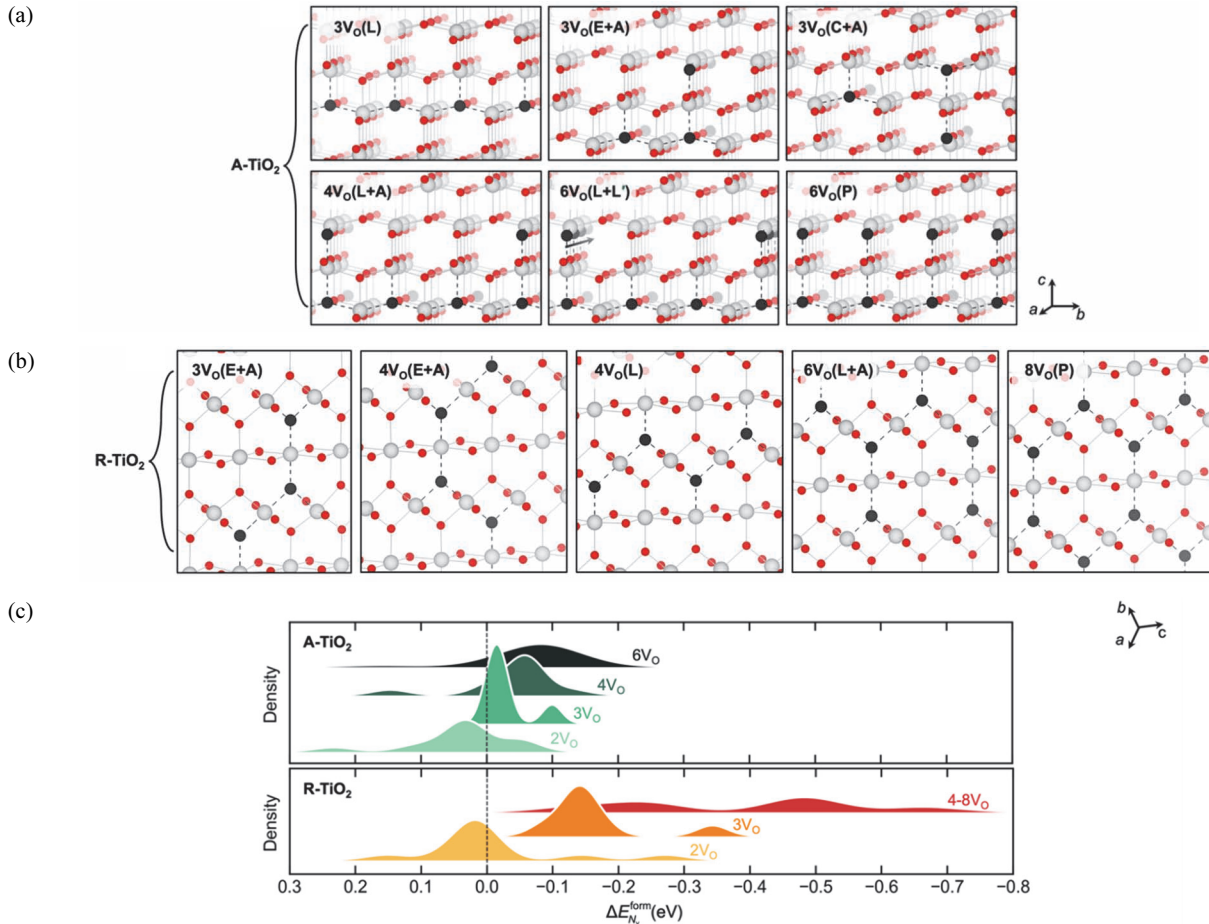
전자들로 인해 전자 스핀 분포도 복잡해 점 결함보다 안정성 예측이 어렵다. 또한 resistive switches 응용 분야에 주로 R-TiO<sub>2</sub>가 사용되기 때문에, 질서도 높은 V<sub>0</sub>s에 대한 이론 연구는 주로 R-TiO<sub>2</sub> 상에 집중되어 있다 [4,7,18-20].

질서도가 높은 V<sub>0</sub>s 배열 형태의 안정성을 비교 평가를 하기 위해서는 대칭성에 기반해 생성된 다량의 V<sub>0</sub>s 구조체에 대해 DFT 계산을 수행해야 한다 [20]. 최근 수행된 계산 결과들에 따르면, R-TiO<sub>2</sub>의 구조 단위체인 TiO<sub>6</sub>의 두 번째 근접 이웃 위치의 2V<sub>0</sub>로 구성된 V<sub>0</sub>s 쌍이 형성되면 단일 점 1V<sub>0</sub>보다 에너지적으로 안정한 것으로 확인되었다. 반면, 동일한 TiO<sub>6</sub> 내에서 가장 가까운 이웃 O 원자 위치에 있는 V<sub>0</sub>s 쌍은 불안정한 것으로 보고되었다 [7,18-20].

R-TiO<sub>2</sub> V<sub>0</sub>s 농도가 점차 증가함에 따라서 [110] 및 [001] 방향으로 주기성(무한 반복성)을 가지는 선 결함이 존재할 수 있음이 이론적으로 밝혀졌다 [그림 8(a)] [20]. 또한 (110) 평면 위에 다량의 V<sub>0</sub>s 배열되어 있는 면 형태의 결함도 안정화될 수 있음이 확인되었다 [7,20,21]. 관련 연구를 통해서 이런 선 또는 면 형태의 V<sub>0</sub>s 결함 집합체가 resistive switches 작동 원리일 것이라고 제안되었다 [20,21]. 또한 질서도를 가지는 V<sub>0</sub>s의 결함 농도가 일정 수준 이상으로 증가하게 되면 열역학적 이유로 인하여 Ti<sub>5</sub>O<sub>9</sub>, Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 같은 Magnéli 상으로 전이가 일어날 수 있음이 확인되었다 [21]. 앞서 언급한 것과 같이 A-TiO<sub>2</sub>에 대해서는 상대적으로 연구가 미비하나, 일부 보고된 이론 결과에 따르면, [010] 또는 [100] 방향으로 주기성(무한 반복성)을 가지는 선 결함이 존재할 수 있다고 제안되었다 [그림 8(b)] [20,22].

요약하면, A- 및 R-TiO<sub>2</sub>에서 높은 질서도를 가지는 V<sub>0</sub>s는 공통된 경향이 있는 것으로 확인되었다. 먼저, 두 상에서 V<sub>0</sub>s는 TiO<sub>6</sub> 두 번째 근접 위치에서 쌍으로 형성하는 것을 에너지적으로 선호하며, 최근접 위치에 존재하는 V<sub>0</sub>s 쌍은 매우 불안정함이 확인되었다 [20-22]. 그러나 질서도가 높은 V<sub>0</sub>s의 농도 증가하면서 얻는 에너지 획득량은 A-TiO<sub>2</sub>보다 R-TiO<sub>2</sub>에서 훨씬 크다는 것이 확인되었다 [그림 8(c)] [20].

위에서 언급한 구조간 결함 구조 안정성 예측은 T=0 K에서 이뤄졌기 때문에, 온도에 따른 엔트로피 효과를 포함했을 때에는 결함 구조적 안정성이 다른 양상을 보일 수 있다. 기수행된 엔트로피 기반 열역학 모델링 결과에 따르면, 온도가 증가함에 따라서 질서도가 높은 V<sub>0</sub>s 복합체는 무작위로 분산된 V<sub>0</sub>s로 전이(transition)될 수 있음이 확인되었으며, 이 때의 온도를 전이 온도(T<sub>dis</sub>)로 정의하였다 [20].



**Fig. 8.** Stable V<sub>O</sub> aggregates in (a) A and (b) R-TiO<sub>2</sub> (Ti, O, and V<sub>O</sub> are indicated in gray, red, and black, respectively), and (c) distribution of V<sub>O</sub> formation energies in A and R-TiO<sub>2</sub> containing various numbers of V<sub>O</sub>s (the zero line in (c) is set to the formation energy of 1V<sub>O</sub> at each phase. For detailed explanation of the defect structures, refer to [20]. Reprinted with permission from [20]).

서론에서 언급한 것처럼 산소 결핍(poor) 환경에서 TiO<sub>2</sub>를 열처리하면 V<sub>O</sub>s를 효과적으로 도입하거나 그들의 농도/분포를 조절할 수 있음이 알려져 있다 [1,2]. Room temperature 이상의 온도에서 열처리를 할 경우 A-TiO<sub>2</sub> 내에 주기성 또는 질서도를 가진 V<sub>O</sub>s은 무작위 배열로 분산될 것으로 예측되었다 [20]. 그러나 예외적으로 스핀에 의해 높은 안정성을 가지는 일차원 선 형태의 결함 구조는 높은 온도에서 열처리를 해도 결정 구조에 남아 있을 것으로 예측되었으며, 이러한 구조가 실험에서 관찰된 선형 구조에 해당할 수 있음이 시사되었다 [20,23]. A-TiO<sub>2</sub> 달리, R-TiO<sub>2</sub> V<sub>O</sub>s 복합체의 추정  $T_{dis}$ 는 일반적인 합성 및 열처리 온도보다 항상 높은 것으로 확인되었다. 대부분의 V<sub>O</sub>s 위치 및 원자 구조는 실험적으로 확인하기 어렵지만, 일반적으로 질서도가 높은 결함 구조는 R-TiO<sub>2</sub> 상에서 주로 관측되며, 이러한 실험 결과는 이론 예측 결과 일치함이 확인되었다 [20].

## 6. Outlook 및 결론

아직까지 우리는 무작위로 분포된 점 결함 형태 V<sub>O</sub>의 구조, 그 구조의 defect level과 실제 과잉 전자가 격자 내에 어떻게 분포되는지에 대한 이론 연구 사례를 중심으로 확인하였다. 또한 TiO<sub>2</sub> V<sub>O</sub>s 농도와 높은 질서도를 가지는 V<sub>O</sub>s 배열의 상관 관계에 대한 이론 연구 사례들을 살펴보았다. 추가적으로 TiO<sub>2</sub> V<sub>O</sub>s에 대해 후속 이론 연구를 필요로 하는 부분들을 정리한다.

1) 높은 질서도를 가지는 V<sub>O</sub>s 결함 구조의 전자 구조에 대한 추가적인 이해가 필요하다. 특히 점 또는 선 형태로 존재하는 V<sub>O</sub>s 결함의 전자 구조에 대한 이해는 부족한 상황이다. 이 구조들은 resistive switches와 같은 응용 분야에서 전기적 성질을 일으키는 주요 구조이기 때문에, hybrid functional 같은 고차원의 이론 기법을 통한 분석이 필요하다.

- 2) 현재까지 보고된 대부분의  $V_{OS}$  결함 복합체 구조는 화학적인 직관에 의해서 제작되고 계산되었다. 그러나 실제  $V_{OS}$  결함 복합체의 구조는 인간의 직관을 뛰어넘는 복잡한 형태일 가능성이 높다 [24]. 이에 최근 개발되고 있는 global optimization 또는 기계 학습 방법을 통해 결함 구조의 configurational space를 다각도로 탐구해볼 필요가 있다.
- 3) 또한 벌크  $V_{OS}$  결함 복합체 탐구뿐만 아니라, 벌크  $V_{OS}$ 에 대한 이해를 토대로, 표면 [25], 나노 구조체 [26]에서  $V_{OS}$  결함 복합체의 안정한 형태를 예측하고, 그 안정한 구조체의 전자 구조를 예측해볼 필요가 있다. 특히 표면, 나노 구조체에는 벌크에 비해서 낮은 배위수를 가지는 Ti 원자들이 다수 존재하기 때문에, 이는 흥미로운 연구 주제가 될 것이다.
- 4)  $V_{OS}$  집합화 및 분리에 대한 예측은 열역학 분석에 기반했다. 이와 관련하여 kinetics 관점에서  $V_{OS}$  집합화, 분리,  $V_O$  이동에 대해 탐구해볼 필요가 있다 [27,28].

$TiO_2$  내에 도입된  $V_{OS}$  배열과 그에 따른 전자 구조 변화를 이해하는 것은 중요한 연구 주제이다. 실험 기법 및 조건에 따른  $V_{OS}$ 을 포함하는  $TiO_2$  구조체 합성 및 특성 평가에 대한 관심이 지속되고 있으며, HRTEM 등 다양한 분석 기법을 통해  $V_{OS}$ 을 포함하는  $TiO_2$  구조에 대한 심도 있는 분석이 이뤄지고 있다. 이와 관련하여 DFT 계산 연구는  $TiO_2$ 의  $V_{OS}$  결함 구조에 대한 깊은 이해를 제공하고 실험 결과 해석에 기여해 왔다.

본 리뷰 논문에서는  $TiO_2$   $V_{OS}$  전자의 분포 형태 및 차원의 관점에서 점, 선, 면  $V_{OS}$  복합체에 대한 이론 연구 사례들을 살펴보았다. 또한,  $TiO_2$  내 질서도가 높은  $V_{OS}$ 는 주로 R- $TiO_2$ 에서 관찰될 가능성이 높으며, 이러한 결함 복합체는 열처리 과정에서 안정적으로 구조가 유지할 가능성이 높다는 사실을 확인하였다. 본 리뷰 논문에서 조망한 이론 연구들은 기존 결함 연구 관점에 더해 고농도의 질서도 높은  $V_{OS}$  결함 복합체를 탐구함으로써 결함 연구에 새로운 방향을 제시하고 있으며, 관련 분야에 후속 연구를 촉진하고 있다. 그럼에도 불구하고, 여전히  $V_{OS}$  구조 이해와 그 결함 구조가 *n*-type 전기 전도성 특성에 주는 영향에 대한 추가적인 이해가 필요하다. 이러한 결함 복합체에 대한 실험 및 이론 연구를 통해 얻게 될 기초 지식은  $TiO_2$  태양 에너지 변환 소자 및 resistive switches의 작동 메커니즘을 이해하고, 이를 기반으로 보다 효율적인 장치를 설계하는 데 도움이 될 것이다.

## ORCID

Taehun Lee

<https://orcid.org/0000-0002-5435-5910>

## REFERENCES

- [1] X. Pan, M. Q. Yang, X. Fu, N. Zhang, and Y. J. Xu, *Nanoscale*, **5**, 3601 (2013).  
doi: <https://doi.org/10.1039/c3nr00476g>
- [2] A. Sarkar and G. G. Khan, *Nanoscale*, **11**, 3414 (2019).  
doi: <https://doi.org/10.1039/C8NR09666J>
- [3] Z. Wang, R. Lin, Y. Huo, H. Li, and L. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, **32**, 2109503 (2022).  
doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.202109503>
- [4] D. H. Kwon, K. M. Kim, J. H. Jang, J. M. Jeon, M. H. Lee, G. H. Kim, X. S. Li, G. S. Park, B. Lee, S. Han, M. Kim, and C. S. Hwang, *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 148 (2010).  
doi: <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.456>
- [5] D. Knez, G. Dražić, S. K. Chaluvadi, P. Orgiani, S. Fabris, G. Panaccione, G. Rossi, and R. Ciancio, *Nano Lett.*, **20**, 6444 (2020).  
doi: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c02125>
- [6] L. Liborio and N. Harrison, *Phys. Rev. B*, **77**, 104104 (2008).  
doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.104104>
- [7] B. Magyari-Köpe, S. G. Park, H. D. Lee, and Y. Nishi, *J. Mater. Sci.*, **47**, 7498 (2012).  
doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6638-1>
- [8] A. Janotti, C. Franchini, J. B. Varley, G. Kresse, and C. G. Van de Walle, *Phys. Status Solidi RRL*, **7**, 199 (2013).  
doi: <https://doi.org/10.1002/pssr.201206464>
- [9] A. Janotti, J. B. Varley, P. Rinke, N. Umezawa, G. Kresse, and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B*, **81**, 085212 (2010).  
doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.085212>
- [10] P. Deák, B. Aradi, and T. Frauenheim, *Phys. Rev. B*, **86**, 195206 (2012).  
doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.195206>
- [11] W. J. Yin, B. Wen, C. Zhou, A. Selloni, and L. M. Liu, *Surf. Sci. Rep.*, **73**, 58 (2018).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2018.02.003>
- [12] H. Y. Lee, S. J. Clark, and J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **86**, 075209 (2012).  
doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.075209>
- [13] A. Malashevich, M. Jain, and S. G. Louie, *Phys. Rev. B*, **89**, 075205 (2014).  
doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.075205>
- [14] C. Franchini, M. Reticcioli, M. Setvin, and U. Diebold, *Nat. Rev. Mater.*, **7**, 250 (2022).  
doi: <https://doi.org/10.1038/s41578-022-00424-1>
- [15] M. Gerosa, C. E. Bottani, L. Caramella, G. Onida, C. Di Valentin, and G. Pacchioni, *J. Chem. Phys.*, **143**, 134702 (2015).  
doi: <https://doi.org/10.1063/1.4931805>

- [16] P. Deák, B. Aradi, and T. Frauenheim, *Phys. Rev. B*, **92**, 045204 (2015).  
doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.045204>
- [17] S. Moser, L. Moreschini, J. Jačimović, O. S. Barišić, H. Berger, A. Magrez, Y. J. Chang, K. S. Kim, A. Bostwick, E. Rotenberg, L. Forró, and M. Grioni, *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 196403 (2013).  
doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.196403>
- [18] B. Magyari-Köpe, S. G. Park, H. D. Lee, and Y. Nishi, *J. Mater. Sci.*, **47**, 7498 (2012).  
doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6638-1>
- [19] L. Zhao, B. Magyari-Köpe, and Y. Nishi, *Phys. Rev. B*, **95**, 054104 (2017).  
doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.054104>
- [20] T. Lee and A. Selloni, *J. Phys. Chem. C*, **127**, 627 (2023).  
doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c06806>
- [21] W. Heckel, M. Wehlau, S. B. Maisel, T. Frauenheim, J. M. Knaup, and S. Müller, *Phys. Rev. B*, **92**, 214104 (2015).  
doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.214104>
- [22] M. C. Sahu, S. K. Mallik, S. Sahoo, S. K. Gupta, R. Ahuja, and S. Sahoo, *J. Phys. Chem. Lett.*, **12**, 1876 (2021).  
doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c00121>
- [23] M. Chiesa, S. Livraghi, E. Giamello, E. Albanese, and G. Pacchioni, *Angew. Chem.*, **129**, 2648 (2017).  
doi: <https://doi.org/10.1002/ange.201610973>
- [24] S. R. Kavanagh, A. Walsh, and D. O. Scanlon, *ACS Energy Lett.*, **6**, 1392 (2021).  
doi: <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c00380>
- [25] J. R. De Lile, A. Bahadoran, S. Zhou, and J. Zhang, *Adv. Theory Simul.*, **5**, 2100244 (2021).  
doi: <https://doi.org/10.1002/adts.202100244>
- [26] J. A. Quirk, V. K. Lazarov, and K. P. McKenna, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 23637 (2020).  
doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c06052>
- [27] H. Cheng and A. Selloni, *J. Chem. Phys.*, **131**, 054703 (2009).  
doi: <https://doi.org/10.1063/1.3194301>
- [28] Z. W. Wang, D. J. Shu, M. Wang, and N. B. Ming, *Surf. Sci.*, **606**, 186 (2012).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2011.09.014>
- [29] C. Di Valentin, G. Pacchioni, and A. Selloni, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 20543 (2009).  
doi: <https://doi.org/10.1021/jp9061797>
- [30] K. Yang, Y. Dai, B. Huang, and Y. P. Feng, *Phys. Rev. B*, **81**, 033202 (2010).  
doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.033202>