

산화물에서의 산소추적자확산계수를 결정하는 새로운 방법의 개발 I - 라만분광법에 의한 분위기가스 중의 시간에 따른 $^{18}\text{O}_2$ 농도변화 측정 -

김병국*** · 하마구찌 히로오** · 박순자*

*서울대학교 무기재료공학과

**일본 카나가와과학기술아카데미

(1994년 7월 20일 접수)

Development of Novel Techniques for Determining the Oxygen Tracer Diffusion Coefficients in Oxides I - Measurements of the Time Profiles of $^{18}\text{O}_2$ Concentration in the Ambient Gas by Raman Spectroscopy -

Byung-Kook Kim***, Hiro-o Hamaguchi** and Soon Ja Park*

*Dept. of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University

**The Kanagawa Academy of Science and Technology, Japan

(Received July 20, 1994)

요 약

산화물에서의 산소추적자확산계수를 결정하는 새로운 방법을 개발하였다. 산화물 중의 ^{16}O 과 분위기가스 중의 ^{18}O 간에 ^{16}O - ^{18}O 기상-고상반응이 일어나고 있는 도중에 확산장치에 설치한 석영유리창을 통하여 준연속적으로 분위기가스의 라만스펙트럼을 측정하였다. 이로부터 분위기가스 중의 시간에 따른 $^{18}\text{O}_2$ 농도변화를 구하였으며 semi-infinite slab과 표면교환반응을 가정하고 산소의 추적자확산계수 및 표면교환계수를 결정하였다. 이와 같은 방법으로 얻어진 결과는 2.8 mol% Y_2O_3 -containing tetragonal ZrO_2 소결체, TiO_2 단결정(c축 방향) 및 SrTiO_3 단결정(a축 방향) 등에서 각각 다음과 같은 값을 가졌다.

$$D_{\text{mg},\text{YSZ}} = 1.14 \left(\begin{matrix} +0.05 \\ -0.04 \end{matrix} \right) \times 10^{-2} \exp\{-(117.5 \pm 0.4) [\text{KJ/mol}]/RT\} \quad [\text{cm}^2/\text{sec}] \text{ at } 700^\circ\text{C} \sim 1165^\circ\text{C}$$

$$D_{\text{mg},\text{TiO}_2, //c} = 5.33 \left(\begin{matrix} +2.99 \\ -1.92 \end{matrix} \right) \times 10^{-6} \exp\{-(170.1 \pm 0.5) [\text{KJ/mol}]/RT\} \quad [\text{cm}^2/\text{sec}] \text{ at } 1046^\circ\text{C} \sim 1165^\circ\text{C}$$

$$D_{\text{mg},\text{SrTiO}_3, //c} = 5.31 \left(\begin{matrix} +1.88 \\ -1.39 \end{matrix} \right) \times 10^{-7} \exp\{-(69.4 \pm 2.8) [\text{KJ/mol}]/RT\} \quad [\text{cm}^2/\text{sec}] \text{ at } 700^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$$

이 방법으로 결정할 수 있는 산소추적자계수의 현실적인 상한은 약 $10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$ 이다.

ABSTRACT

A novel technique for determining the oxygen tracer diffusion coefficients in oxides was developed. While the ^{16}O - ^{18}O solid-gas exchange reactions between ^{16}O in the oxides and ^{18}O in the ambient gas proceeded, Raman spectra of the ambient gas were measured in a quasi *in situ* manner through the quartz glass window built in a diffusion apparatus. From thus obtained Raman spectra, time profiles of $^{18}\text{O}_2$ concentration in the ambient gas were calculated. The oxygen tracer diffusion coefficients and the surface exchange coefficients were determined under the assumptions that samples are semi-infinite slab and that the surface exchange reactions are not negligible. The oxygen tracer diffusion coefficients of 2.8 mol% Y_2O_3 -containing tetragonal ZrO_2 polycrystals, TiO_2 single crystals (along the c axis), and SrTiO_3 single crystals (along the a axis) are as follows.

$$D_{\text{mg,YSZ}} = 1.14 \left(\begin{matrix} +0.05 \\ -0.04 \end{matrix} \right) \times 10^{-2} \exp\{-(117.5 \pm 0.4) [\text{KJ/mol}]/\text{RT}\} \quad [\text{cm}^2/\text{sec}] \text{ at } 700^\circ\text{C} \sim 1165^\circ\text{C}$$

$$D_{\text{mg,TiO}_2,/\text{c}} = 5.33 \left(\begin{matrix} +2.99 \\ -1.92 \end{matrix} \right) \times 10^{-6} \exp\{-(170.1 \pm 0.5) [\text{KJ/mol}]/\text{RT}\} \quad [\text{cm}^2/\text{sec}] \text{ at } 1046^\circ\text{C} \sim 1165^\circ\text{C}$$

$$D_{\text{mg,SrTiO}_3,/\text{c}} = 5.31 \left(\begin{matrix} +1.88 \\ -1.39 \end{matrix} \right) \times 10^{-7} \exp\{-(69.4 \pm 2.8) [\text{KJ/mol}]/\text{RT}\} \quad [\text{cm}^2/\text{sec}] \text{ at } 700^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$$

The practical upper limit of the oxygen tracer diffusion coefficients that can be determined by this method is ca. $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

1. 서 론

확산은 세라믹스계에서 중요한 거의 모든 물리적, 화학적 과정의 kinetics 를 좌우하는 중요한 현상 중의 하나이다. 이렇게 물질의 확산에 의존하는 현상을 확산 지배과정(diffusion controlled process)이라고 하며 고상 반응, 소결, 소성변형, 이온전기전도도, 입자성장, creep 등을 예로 들 수 있다¹⁾. 확산지배과정을 이해하기 위해서는 확산의 본질에 대한 연구가 선행되어야 한다. 이를 위해서는 확산의 빠르기 즉, 확산계수를 결정해야 한다.

화학적 potential의 차이가 없을 때의 확산의 빠르기를 자기확산계수(Self diffusion coefficient) 또는 추적자확산계수(Tracer diffusion coefficient)(D^T , D^* , D_{self} , 이하 D^T 로 칭함)라고 한다^{2,3)}. 이러한 자기확산 또는 추적자 확산은 원자들의 알짜흐름(net flow)을 수반하지 않으며 단지 물질을 구성하는 이온들의 random한 움직임에 기인할 뿐이다. 반면 화학적 potential의 차이가 있을 때의 확산의 빠르기를 화학확산계수(Chemical diffusion coefficient) 또는 상호확산계수(Inter-Diffusion Coefficient) (\bar{D})라고 한다^{2,3)}. 이러한 화학확산 또는 상호확산은 원자들의 알짜흐름을 수반한다. 따라서 공업적으로 또는 실용적으로 중요한 의미를 갖는 것은 물질이동과 직접적으로 관계가 있는 \bar{D} 라고 할 수 있다. 하지만 열역학적 변수가 안정할 때 \bar{D} 는 식 (1)과 같은 Darken의 식¹⁾에 의해 D^T 와 구성이온의 몰분율(molar fraction)로부터 계산될 수 있으며, 또 D^T 로부터 결합구조 또는 확산의 기구도 연구될 수 있다⁴⁾.

$$\bar{D} = [X_2 D_1^T + X_1 D_2^T] \left(1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln X_1} \right) \quad (1)$$

단, 여기서 \bar{D} 는 화학확산계수, D_1^T 와 D_2^T 는 화학종(species) 1과 2의 추적자확산계수, X_1 과 X_2 는 화학종 1과 2의 몰분율, γ_1 은 화학종 1의 활동도계수(activity coefficient)이다. 그러므로 확산연구의 공통된 출발점은 D^T 의

결정이라고 할 수 있다. 특히 산화물계에서 산소이온의 추적자확산계수는 중요한 의미를 갖는다.

지금까지 산화물에서의 산소추적자확산계수의 결정에는 여러가지 방법이 사용되어 왔다⁵⁻¹⁸⁾. 금속표면에서의 산화물막의 성장속도⁷⁾ 또는 이온전기전도도⁸⁾ 등으로 부터 간접적으로 산소의 추적자확산계수를 유추하는 방법을 제외하고는 모든 방법들이 산소의 안정화동위원소인 ^{18}O 을 추적자(tracer)로 사용한다. ^{16}O - ^{18}O 교환반응은 기상-고상반응이나 고상-고상반응의 어느 형태로도 일어날 수 있다. 전자는 $^{16}\text{O}_2$ - $^{18}\text{O}_2$ 혼합가스 분위기에서 산화물 시료를 열처리함으로써⁸⁻¹⁷⁾, 또 후자는 이온주입 등에 의해 만들어진 M^{16}O - M^{18}O (단, M은 임의의 금속원자)의 diffusion couple을 열처리함으로써 가능하다¹⁸⁾. 어느 경우에서나 ^{16}O - ^{18}O 교환반응의 속도를 측정함으로써 산소 추적자확산계수를 결정한다.

언제 ^{16}O - ^{18}O 교환반응의 속도를 측정하느냐에 의해 산소추적자확산계수의 결정방법은 두 가지로 분류될 수 있다. 한 가지는 ^{16}O - ^{18}O 교환반응 도중에 주위의 $^{16}\text{O}_2$ - $^{18}\text{O}_2$ 혼합가스 중의 ^{18}O 농도변화를 질량분석계(mass spectrometer)⁹⁻¹³⁾로, 또는 산화물시료의 중량변화를 열전평(thermobalance)¹⁴⁾으로 측정한다. 다른 한 가지는 ^{16}O - ^{18}O 교환반응 종료 후 산화물시료 중의 ^{18}O 농도의 depth profile을 이차이온질량분석계(Secondary Ion Mass Spectrometer, SIMS)^{15,16)}, sectioning technique¹⁶⁾, 또는 nuclear technique¹⁷⁾ 등으로 측정한다.

이러한 방법들은 모두 장단점을 갖고 있지만 어느 방법도 완벽하다고 할 수는 없다. 어떤 한 가지 측정수단은 두 가지 이상의 방법에 사용될 수 없다. 예를 들어 SIMS는 산화물시료 중의 ^{18}O concentration depth profile의 측정에는 사용될 수 있지만, 분위기가스 중의 $^{18}\text{O}_2$ 농도의 측정에는 사용될 수 없다. 한 가지의 측정수단에 의하여 한 가지의 방법으로만 결정된 산소추적자확산계수는 측정수단에 따른 계통적 오차가 재재될 가능성이 높기 때문에, 신뢰성이 결여된다. 또 측정된 물리량으로

부터 산소추적자확산계수를 계산할 때 도입되는 여러가지 가정들(예를 들어 semi-infinte slab)에 바탕을 두는 수식의 정당성도 확인할 수 없다. 간편하면서도 측정의 정밀도가 높은, 더 나아가 두 가지 이상의 방법에 사용될 수 있는 측정수단의 출현이 기대된다.

라만분광법은 물질을 구성하는 개개의 원자의 진동특성에 관한 정보를 제공해 주기 때문에 그 원자의 질량에 매우 민감하다¹⁹⁾. 또 여기광원으로써 레이저를 사용하기 때문에 광학현미경과 분광기와와의 조합에 의해 1 μm 정도의 공간분해능으로 국소부의 분석이 가능하다. 이와 아울러 어떠한 형태의 시료(고체, 액체, 기체)의 측정도 간편하게 이루어질 수 있다는 장점도 갖고 있다. 이러한 라만분광법의 장점을 살리면, ¹⁸O을 추적자로 사용했을 때 ¹⁶O-¹⁸O 교환반응 도중 분위기가스 중의 ¹⁸O₂의 농도 변화와 아울러 ¹⁶O-¹⁸O 교환반응이 끝난 후 시료 중의 ¹⁸O 농도의 depth profile도 측정할 수 있으리라 기대된다. 이 두 가지 측정량으로부터 산소추적자확산계수를 독립적으로 계산할 수 있다.

본 논문에서는 ¹⁶O-¹⁸O 교환반응 도중 라만분광법에 의해 측정된 분위기가스 중의 시간에 따른 ¹⁸O₂ 농도 변화로부터 얻어진 2.8 mol% Y₂O₃-containing tetragonal ZrO₂ 소결체, TiO₂ 단결정(c축 방향) 및 SrTiO₃ 단결정(a축 방향) 등에서의 산소추적자확산계수의 결과에 대하여 기술한다. ¹⁶O-¹⁸O 교환반응 종료 후 라만분광법에 의해 측정된 고체시료 중의 깊이에 따른 ¹⁸O 농도 변화로부터 얻어지는 결과에 대하여는 별도로 보고한다²⁰⁾.

2. 실험

2.1. 시료

소결체의 출발원료는 2.8 mol% Y₂O₃-containing tetragonal ZrO₂ 분말(TZ-3Y, Tosoh, Tokyo, Japan)이다. 분말을 3×10⁷ Pa의 압력으로 직경 약 10 mm인 원판상으로 일차성형한 후, 물을 매질로 한 1.3×10⁸ Pa의 정수압으로 이차성형하였다. 성형체를 1500°C에서 48시간 소결하였으며 이 때의 승온 및 강온속도는 300°C/hr로 조절하였다. 소결체의 양면을 9, 3, 1, 0.5 μm의 diamond paste로 순차적으로 연마하였다. 최종적으로 얻어진 시편의 크기는 직경이 약 7.5 mm, 두께가 약 1.1 mm이었다.

단결정의 출발원료는 SrTiO₃ 쌍결정(bi-crystal)(Shinkosha, Tokyo, Japan) 및 TiO₂ 단결정(Chichibu Cement, Tokyo, Japan)이다. SrTiO₃ 쌍결정은 약 10 mm×5 mm×1 mm의 단결정 두 개가 접합되어 있는 직각판상(약 10 mm×10 mm×1 mm)으로 큰 면이 (100) 면이었다. 이

쌍결정 중에 한 개의 단결정을 선택하여 약 5 mm×5 mm×1 mm의 직각판상이 되도록 가공하였다. TiO₂ 단결정은 약 10 mm×10 mm×250 mm의 직각기둥으로 장축이 c축이었다. 이 단결정을 큰 면이 (001) 면이 되도록 약 10 mm×10 mm×1 mm의 직각판상으로 가공한 후 양면을 9, 3, 1, 0.5 μm의 diamond paste로 순차적으로 연마하였다.

2.2. ¹⁶O-¹⁸O 교환장치

Fig. 1은 ¹⁶O-¹⁸O 교환장치의 개략도이다. 이 장치는 석영유리로 만들어진 교환셀을 포함하는 교환로, 가스 도입 및 채수집 flask, Tygon tube(Norton Performance Plastics, Arkon, OH, U.S.A.)를 포함하는 roller pump(RP-LV3, Furue Science, Tokyo, Japan), 가스의 라만 스펙트럼 측정용 석영유리창(quartz glass window) 등으로 구성되어 있다. Tygon tube, flask, 교환셀, window 등을 제외하고는 모두 stainless steel을 사용하였다. 시료의 ¹⁶O와 분위기가스의 ¹⁸O간의 교환반응 도중 분위기가스의 균일화를 위해 roller pump(peristaltic pump)로 분위기가스를 강제회전시켰다. 시료부에서의 유속은 약 1.73 cm/sec이었다. ¹⁶O₂-¹⁸O₂ 혼합가스는 zeolite가 들어 있는 Pyrex flask(Corning Glass Works, Corning, NY, U.S.A.)에 보관하였으며 ¹⁶O-¹⁸O 교환반응의 종료 후에는 이 flask를 액체질소로 냉각시킴에 의하여 남은 ¹⁶O₂-¹⁸O₂ 혼합가스를 채수집하였다.

석영유리로 만들어진 교환셀과 교환로(RHL-E45P, Shinku-Riko, Yokohama, Japan)의 개략도 역시 Fig. 1에 나타내었다. 금이 coating 된 반사면과 적외선램프를 발열체로 사용함으로써, 또 교환셀의 이중벽 사이로 차가운 공기를 불어 넣음으로써(유속 약 275 cm/sec) 교환셀의 벽을 시료부보다 낮은 온도로 유지할 수 있었다. 실제로 시료부가 1100°C 일 때 교환셀의 내측벽은 약 850°C 이었다. 이는 분위기가스와 석영유리 간의 원치않는 산소 교환을 막아준다. 실제 1100°C에서 36시간 동안 blank run하였을 경우 분위기가스와 석영유리벽과의 교환반응은 검지되지 않았다. 이 교환로는 1200°C 까지 약 30초에 승온하며, 1200°C에서 중심으로부터 반경 5 mm 내에서의 온도분포는 5°C 이내이다. 교환셀의 내경은 35 mmφ, 전 장치의 용적은 555 cm³이다.

2.3. ¹⁶O-¹⁸O 교환반응

시료는 #22의 백금 mesh로 싸서 교환셀의 중앙에 위치하는 열전대의 끝에 매어 달았다. 모든 장치를 상온에서 10⁻⁴ torr까지 진공으로 한 후 70%~96%의 ¹⁸O₂

2.4. 분위기가스의 라만스펙트럼 측정

$^{16}\text{O}-^{18}\text{O}$ 교환반응 도중 석영유리창을 통해서 분위기 가스의 라만스펙트럼을 준연속적으로 25초마다 측정하였다. 측정장치는 Ar ion laser(Model 2016, Spectra Physics, Mountain View, CA, U.S.A.), Rayleigh rejection filter(Raman holographic edge filter, Physical optics corporation, Torrance, CA, U.S.A.)를 장착한 single polychromator(Model HR320, Jobin Yvon, Longjumeau, France), intensified photo-diode array detector(Model IMDC4560, Hamamatsu Photonics, Hamamatsu, Japan) 등으로 구성되어 있다.

Fig. 2는 $^{16}\text{O}-^{18}\text{O}$ 교환반응 도중에 측정된 $^{16}\text{O}_2-^{18}\text{O}_2$ 분위기가스의 전형적인 라만스펙트럼이다. 가스의 라만스펙트럼을 높은 신호대잡음비(signal to noise ratio, S/N)로 측정하려면 다중반사법 등과 같은 특수한 광학계를 사용하여야 하지만, high-throughput의 monochromator ($F=4.2$), Rayleigh rejection filter, 고감도의 멀티채널 검출기를 사용함으로써 통상의 광학계로 그림과 같이 높은 S/N의 라만스펙트럼을 얻을 수 있었다. 전형적인 측정조건은 다음과 같다 ; laser power 0.6 W, 노광시간 5초, 적산회수 5회, 200 μm slit 폭. 이는 매 25초마다 가스중의 $^{18}\text{O}_2$ 농도변화를 가스의 채취없이 측정할 수 있는 것을 의미한다.

고파수로부터 저파수 측으로 각각 $^{16}\text{O}-^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}-^{18}\text{O}$,

3. 결과 및 고찰

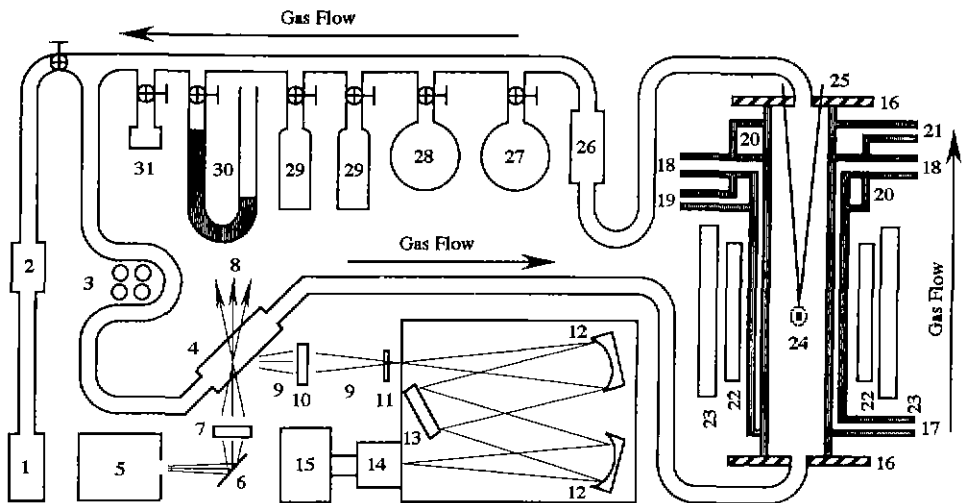


Fig. 1. Schematic diagram of the exchange apparatus with Raman measuring system.

- | | |
|-------------------------------|--|
| 1. Mechanical Rotary Pump | 17. Air Inlet |
| 2. Liquid N ₂ Trap | 18. Air Outlet |
| 3. Roller Pump | 19. Water Inlet |
| 4. Quartz Glass Window | 20. Water Pocket |
| 5. Ar Ion Laser | 21. Water Outlet |
| 6. Mirror | 22. Tungsten Filament with Quartz Tube |
| 7. Lense | 23. Gold Coated Reflecting Planes |
| 8. Laser Light | 24. Samples Wrapped by Pt Mesh |
| 9. Raman Scattered Light | 25. Thermocouple |
| 10. Lense | 26. Flowmeter |
| 11. Filter | 27. $^{18}\text{O}_2$ Bombe |
| 12. Concave Mirrors | 28. $^{16}\text{O}_2$ Bombe |
| 13. Grating | 29. Zeolite Containing Gas Reservoir |
| 14. Detector | 30. Hg Manometer |
| 15. Data Processing PC | 31. Pirani Gauge |
| 16. Brass End Cap | |

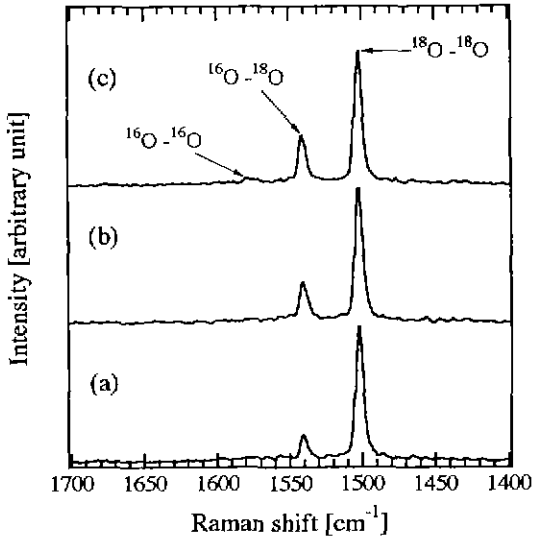


Fig. 2. Typical Raman spectra of the ambient $^{16}\text{O}_2$ - $^{18}\text{O}_2$ mixed gas measured during the ^{16}O - ^{18}O exchange reaction at 1012°C (a) 0 second, (b) 200 seconds, and (c) 800 seconds after the start of the reaction. The sample is 2.8 mol% Y_2O_3 -containing tetragonal ZrO_2 polycrystals.

^{18}O - ^{18}O 의 진동에 해당하는 라만밴드가 관측되며 ^{16}O - ^{18}O 교환반응이 진행됨에 따라 상대적으로 ^{16}O - ^{16}O , ^{16}O - ^{18}O 의 진동에 해당하는 라만밴드의 강도가 상대적으로 강해짐을 알 수 있다. 각 밴드의 상대강도는 그 밴드가 유래하는 진동에 해당되는 결합의 수에 비례하므로 식 (2)에 의해 $^{18}\text{O}_2$ 의 농도를 구할 수 있다.

$$C_{^{18}\text{O}_2}(\%) = \frac{I_{16-18}/2 + I_{18-18}}{I_{16-16} + I_{16-18} + I_{18-18}} \times 100 \quad (2)$$

여기서 I_{16-16} , I_{16-18} , I_{18-18} 은 각각 ^{16}O - ^{16}O , ^{16}O - ^{18}O , ^{18}O - ^{18}O 의 진동에 해당하는 밴드의 상대강도이다. 이렇게 하여 얻어진 $^{18}\text{O}_2$ 농도는 위의 측정조건하에서 $\pm 1\%$ 의 정도를 갖는다.

Fig. 3은 전형적인 $^{18}\text{O}_2$ 농도 대 교환시간의 plot이다. 본 실험에서 사용한 측정조건하에서는 매 25초에 한 개의 data point를 얻을 수 있었다(in a quasi in situ manner). Fig. 4는 이 $^{18}\text{O}_2$ 농도로부터 환산된 M_t/M_∞ 대 교환시간의 plot이다. 여기서 M_t 는 어떤 시간 t 에서 시료내에 있는 ^{18}O 의 몰수, M_∞ 는 평형에 도달했을 때 시료내에 있는 ^{18}O 의 몰수이다. 시료는 확산거리에 비해 충분히 두껍고, 그 두께에 비해 시료의 직경은 충분히 크며, 시료가 포함하는 산소원자의 몰수는 분위기가스중의 그

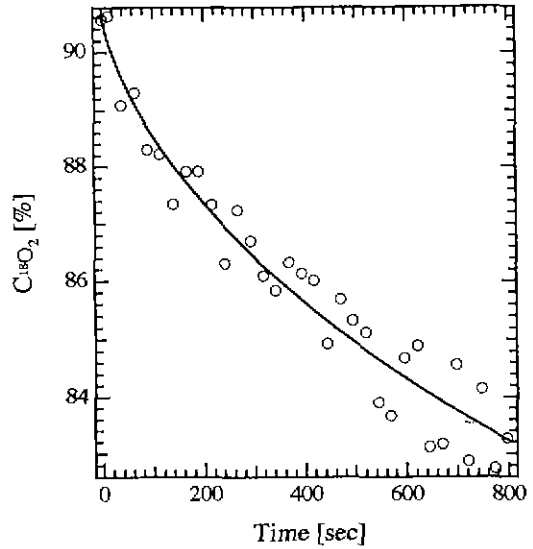


Fig. 3. Typical plot of the $^{18}\text{O}_2$ concentration vs. time for 2.8 mol% Y_2O_3 -containing tetragonal ZrO_2 polycrystals at 1012°C . The solid line represents a fitted curve.

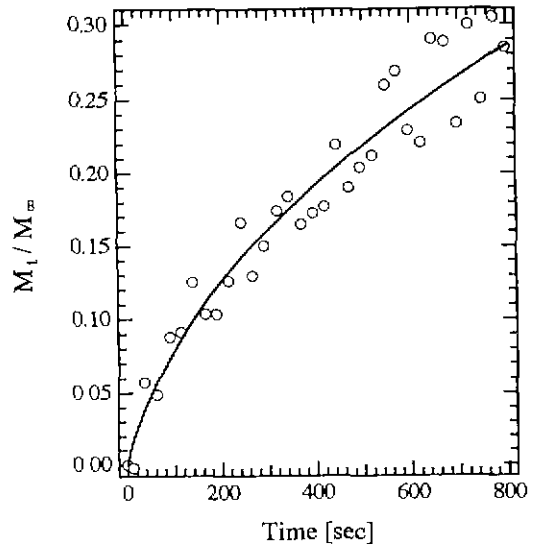


Fig. 4. Typical plot of M_t/M_∞ vs. time for 2.8 mol% Y_2O_3 -containing tetragonal ZrO_2 polycrystals at 1012°C . The solid line represents a fitted curve. See text for the definitions of M_t and M_∞ .

것에 비해 무시될 수 없다는 가정하에, 또 시료표면에서의 교환속도는 시료표면에서의 농도와 표면에서 멀리 떨어진 곳의 농도와의 차이에 비례한다는 가정하에, M_t/M_∞ 와 확산시간과의 사이에는 다음과 같은 관계식이

성립한다⁹⁾.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = (1+\lambda) \left[1 - \frac{1+\beta}{2\beta} \operatorname{erfc}\{(1-\beta)\alpha\sqrt{t}\} + \frac{1-\beta}{2\beta} \operatorname{erfc}\{(1+\beta)\alpha\sqrt{t}\} \right] \quad (3)$$

where, $a = \frac{K}{2\sqrt{D}}$, $\beta = \sqrt{1 - \frac{4DS}{\lambda K}}$

$$\begin{aligned} \operatorname{erfc}(Z) &= e^{Z^2} \operatorname{erfc}(Z) = e^{Z^2} (1 - \operatorname{erf}(Z)) \\ &= e^{Z^2} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^Z \exp(-\eta^2) d\eta \right) \end{aligned}$$

t : time

M_t : the total amount of ¹⁸O in the solid at time t

M_∞ : the total amount of ¹⁸O in the solid after infinite time

D : oxygen tracer diffusion coefficient

K : surface exchange coefficient

λ : n_g/n_s

n_g : molar fraction of oxygen in the gas

n_s : molar fraction of oxygen in the solid

S : 1/(thickness/2)

Fig. 4의 결과는 D와 K를 변수로 위의 식에 비선형 최소자승법(nonlinear least squares method)으로 최적화시켰으며 이로부터 D와 K를 구할 수 있었다. 2.8 mol% Y₂O₃-containing tetragonal ZrO₂ 소결체에 대하여는 700 °C 부터 1165°C까지의 온도영역에서 9번의 diffusion run을 실행하였다. 이 때 M_t/M_∞가 0.3보다 작은 영역에서 얻어진 data point의 수는 600개에서 15개까지이었다(즉, 700°C에서는 600개의 라만스펙트럼을, 1165°C에서는 15개의 라만스펙트럼을 측정할 수 있었다). 이 data point들의 fitting 결과는 Fig. 4에 실선으로 나타내었다. 전체적인 실험결과와 해석과정에서 입체확산과 같은 high diffusivity path diffusion이나 확산온도까지의 승온시간(상온에서 1100°C까지 약 30초) 등은 무시하였다.

Fig. 5는 이렇게 하여 얻어진 2.8 mol% Y₂O₃-containing tetragonal ZrO₂ 소결체에서의 산소추적자확산계수와 표면교환계수의 Arrhenius plot이다(700°C ~ 1165°C). 이 결과는 식 (4) 및 식 (5)와 같이 표현된다. 여기서 아래첨자 mg는 monitoring gas concentration의 약이다.

$$D_{mg, 3YSZ} = 1.14 \left(\begin{matrix} +0.05 \\ -0.04 \end{matrix} \right) \times 10^{-2} \exp\{- (117.5 \pm 0.4) \quad (4)$$

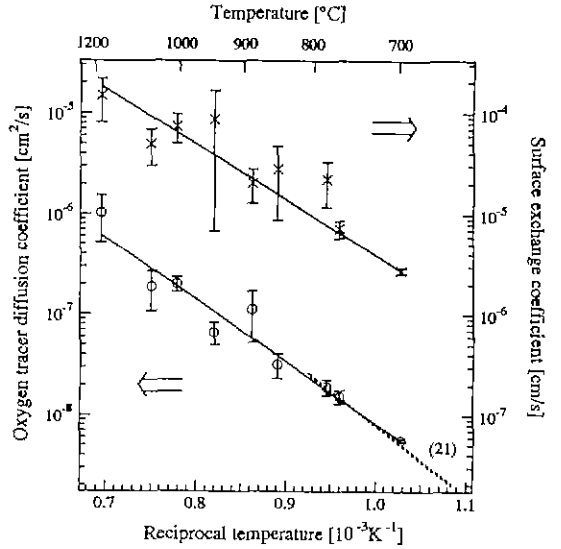


Fig. 5. Arrhenius plots of the oxygen tracer diffusion coefficients (○) and the surface exchange coefficients (×) of 2.8 mol% Y₂O₃-containing tetragonal ZrO₂ polycrystals. The solid lines represent fitted straight lines. The literature values²¹⁾ are also shown by a dotted line.

$$[KJ/mol]/RT \} [cm^2/sec] \quad (4)$$

$$K_{mg, 3YSZ} = 1.18 \left(\begin{matrix} +0.15 \\ -0.14 \end{matrix} \right) \times 10^{-2} \exp\{- (104.9 \pm 1.0) \quad (5)$$

이는 Ikuma 등에 의하여 보고된 식 (6)으로 표현되는 산소추적자확산계수의 결과²¹⁾와 오차범위내에서 일치한다. 여기서 아래첨자 tg는 thermogravimetry의 약이다. 이 문헌치는 Fig. 5에 점선으로 표시하였다.

$$D_{tg, 3YSZ} = 7.9 \times 10^{-2} \exp\{- 134 [KJ/mol]/RT \} \quad (6)$$

Fig. 6 및 Fig. 7은 같은 방법으로 얻어진 TiO₂ 단결정(c축 방향, 1046°C ~ 1165°C) 및 SrTiO₃ 단결정(a축 방향, 700°C ~ 1100°C)에서의 산소추적자확산계수와 표면교환계수의 Arrhenius plot이다. 이 결과는 식 (7)~식 (10)과 같이 표현된다

$$D_{1,02, /%} = 5.33 \left(\begin{matrix} +2.99 \\ -1.92 \end{matrix} \right) \times 10^{-6} \exp\{- (170.1 \pm 0.5) \quad (7)$$

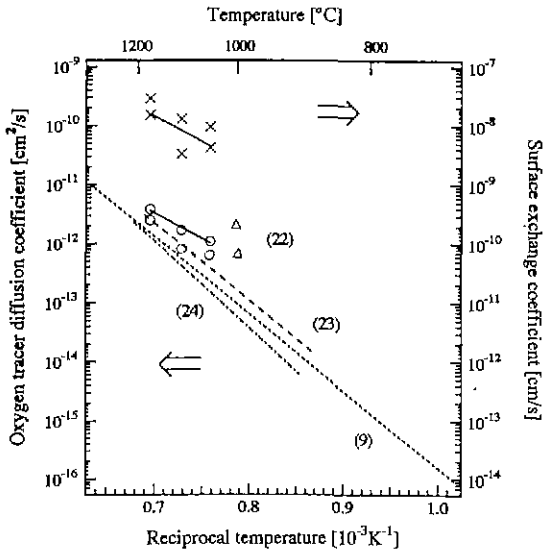


Fig. 6. Arrhenius plots of the oxygen tracer diffusion coefficients (○) and the surface exchange coefficients (×) of TiO₂ single crystals along the c axis. The solid lines represent fitted straight lines. The literature values^{9,22-24} are also shown by dotted lines and symbols (△).

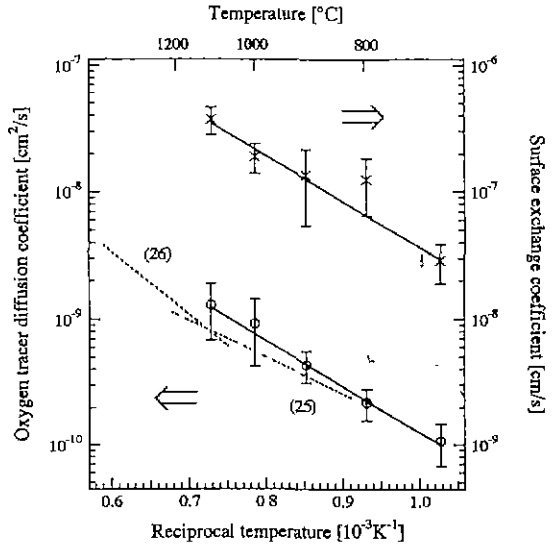


Fig. 7. Arrhenius plots of the oxygen tracer diffusion coefficients (○) and the surface exchange coefficients (×) of SrTiO₃ single crystals along the a axis. The solid lines represent fitted straight lines. The literature values^{25,26} are also shown by dotted lines.

$$K_{TiO_2, //c} = 1.65 \begin{pmatrix} +2.40 \\ -1.58 \end{pmatrix} \times 10^{-2} \exp \left[-\frac{(165.8 \pm 1.0)}{[KJ/mol]/RT} \right] [cm^2/sec] \quad (8)$$

$$D_{SrTiO_3, //c} = 5.31 \begin{pmatrix} +1.88 \\ -1.39 \end{pmatrix} \times 10^{-7} \exp \left[-\frac{(69.4 \pm 2.8)}{[KJ/mol]/RT} \right] [cm^2/sec] \quad (9)$$

$$K_{SrTiO_3, //c} = 1.41 \begin{pmatrix} +0.25 \\ -0.21 \end{pmatrix} \times 10^{-1} \exp \left[-\frac{(68.6 \pm 1.7)}{[KJ/mol]/RT} \right] [cm^2/sec] \quad (10)$$

이는 Fig. 6 및 Fig. 7에 점선 및 △표로 나타낸 문헌치^{9,22-26}와 거의 일치한다.

이상과 같이 2.8 mol% Y₂O₃-containing tetragonal ZrO₂ 소결체, TiO₂ 단결정, SrTiO₃ 단결정 등에서의 산소추적자확산계수를 라만분광법에 의한 ¹⁶O-¹⁸O 반응 도중의 분위기가스 monitoring에 의해 성공적으로 결정할 수 있었다. 본 실험에서는 10⁻¹¹~10⁻⁶ cm²/sec의 범위에 있는 산소추적자확산계수를 대상으로 하였지만 이 방법은 보다 더 느린 확산과정은 물론 보다 더 빠른 확산과정의 산소추적자확산계수 결정에도 응용될 수 있다.

예를 들어 가스의 라만스펙트럼의 강도를 한자리 수 만큼 세게 하는 경우를 생각한다. 이는 laser의 출력을

높이거나(본 실험에서는 600 mW) 가스의 압력을 높임으로써(본 실험에서는 200 torr) 쉽게 달성될 수 있다. 그러면 본 실험에서 얻어진 것과 유사한 S/N를 갖는 라만스펙트럼을 2.5초마다 한번씩 측정할 수 있게 된다. 신뢰성있는 fitting을 위해 10개의 data points가 필요하다고 하면 위와 같은 조건하에서 한 set의 data를 측정하는데 25초로 충분하게 된다. 본 실험의 2.8 mol% Y₂O₃-containing tetragonal ZrO₂ 소결체의 경우 M_i/M_∞가 0.3 보다 작은 영역에서 25초 동안 교환반응이 지속된다는 것은 D=10⁻⁵ cm²/sec, K=9×10⁻⁴ cm/sec일 때의 경우로 이는 본 실험결과를 단순히 고온측으로 외삽하였을 때 1570℃에서의 산소추적자확산계수 및 표면교환계수의 값에 상당한다. 10⁻¹¹ cm²/sec보다 작은 산소추적자확산계수의 결정 즉, 본 실험에서 측정된 것보다 더 느린 확산 과정에서의 산소추적자확산계수의 결정에 이러한 방법을 응용할 수 있다는 것은 명백하다. 보다 더 높은 S/N의 라만스펙트럼을 장시간 적산에 의해 측정함으로써 보다 더 높은 정도로 산소추적자확산계수를 결정할 수 있기 때문이다.

한편, 이 방법은 기존의 질량분석계를 사용하여 ¹⁶O₂-¹⁸O₂ 혼합가스 중의 ¹⁸O₂ 농도변화를 측정함으로써 산소

추적자확산계수를 결정하는 방법⁸⁻¹⁰에 비해 독특한 장점을 가지고 있다. 질량분석계로 혼합가스 중의 농도변화를 측정하려면 가스의 시료채취가 필수적이며 한번에 채취되어야 하는 가스의 양은 상온, 1기압에서 0.1 cm³ 이상이어야 한다²⁷. 비록 이 양은 확산장치 내의 전체 가스용적에 비하면 상당히 적은 양이라고 해도 신뢰성 높은 data의 fitting을 위하여, 예를 들어 100개의 data points가 필요하다고 하면, 채취되어야 하는 가스의 양은 상온, 1기압에서 10 cm³이 된다. 만약 이렇게 채취되는 가스의 양이 무시될 수 있는, 예를 들어 전체가스용적의 1% 미만인 될 실험적 조건을 찾는다면, 확산장치의 전체 용적은 1000 cm³ 이상이어야 하며 또 이 확산장치는 ¹⁶O₂-¹⁸O₂ 혼합가스로 1기압이 되게 채워져 있어야 한다. 이는 확산장치의 거대화는 물론 많은 양의 안정화동위원체가스를 필요로 한다. 반면, 라만분광법을 사용하면 레이저광과 라만산란광 모두가 투과하는 라만측정용창(본 연구에서는 quartz glass window)만 확산장치에 설치함으로써 가스의 채취없이 준연속적으로 분위기가스 중의 농도변화를 측정할 수 있다.

4. 결 론

시료와 분위기 가스간에 ¹⁶O-¹⁸O 교환반응이 일어나고 있는 도중에 분위기가스의 라만스펙트럼을 준연속적으로 측정함에 의하여 가스의 채취 없이 가스중의 ¹⁸O₂ 농도변화를 측정할 수 있었다. 이러한 방법을 통해 얻어진 산소추적자확산계수는 2.8 mol% Y₂O₃-containing tetragonal ZrO₂ 소결체, TiO₂ 단결정(c축 방향) 및 SrTiO₃ 단결정(a축 방향) 등에서 다음과 같은 값을 가졌다.

$$D_{mg,YSZ} = 1.14 \left(\begin{matrix} +0.05 \\ -0.04 \end{matrix} \right) \times 10^{-2} \exp\{-(117.5 \pm 0.4) [KJ/mol]/RT\} [cm^2/sec] \text{ at } 700^\circ C \sim 1165^\circ C$$

$$D_{mg,TiO_2, //c} = 5.33 \left(\begin{matrix} +2.99 \\ -1.92 \end{matrix} \right) \times 10^{-6} \exp\{-(170.1 \pm 0.5) [KJ/mol]/RT\} [cm^2/sec] \text{ at } 1046^\circ C \sim 1165^\circ C$$

$$D_{mg,SrTiO_3, //c} = 5.31 \left(\begin{matrix} +1.88 \\ -1.39 \end{matrix} \right) \times 10^{-7} \exp\{-(69.4 \pm 2.8) [KJ/mol]/RT\} [cm^2/sec] \text{ at } 700^\circ C \sim 1100^\circ C$$

이 방법으로 측정할 수 있는 산소추적자확산계수의 현실적인 상한은 약 10⁻⁵ cm²/sec이다.

REFERENCES

1. W.D. Kingery, H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2nd ed. Wiley, New York, 1976.
2. H. Matzke, "Diffusion in Nonstoichiometric Oxides"; pp. 155-232 in *Nonstoichiometric Oxides*. Edited by O.T. Sørensen, Academic Press, New York, 1981.
3. S. Mrowec, *Defects and Diffusion in Solids, An Introduction*. Elsevier, Amsterdam, 1980.
4. P. Kofstad, *Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*. Wiley, New York, 1972.
5. S.J. Rothman, "The Measurement of Tracer Diffusion Coefficients in Solids"; pp. 1-61 in *Diffusion in Crystalline Solids* Edited by G.E. Murch and A.R. Nowick, Academic Press, Florida, 1984.
6. R. Freer, "Bibliography, Self-Diffusion and Impurity Diffusion in Oxides," *J. Mater. Sci.*, **15**, 803-824 (1980).
7. J. Unnam, R.N. Shenoy, and R.K. Clark, "Oxidation of Commercial Purity Titanium," *Oxidn. of Metals*, **26** (3-4), 231-252 (1986).
8. W.D. Kingery, J. Pappis, M.E. Doty, and D.C. Hill, "Oxygen Ion Mobility in Cubic Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}," *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**(8), 393-398 (1959).
9. R. Haul and G. Dumbgen, "Sauerstoff-Selbstdiffusion in Rutilkristallen," *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 1-10 (1965).
10. Y. Oishi and W.D. Kingery, "Self-Diffusion of Oxygen in Single Crystal and Polycrystalline Aluminum Oxide," *J. Chem Phys.*, **33**(2), 480-486 (1960).
11. P.C. Carman and R.A.W. Haul, "Measurement of diffusion coefficients," *Proc. Royal Soc. (London)*, **222A**, 109-118 (1954).
12. K. Ando and Y. Oishi, "Self-diffusion Coefficients of Oxygen Ion in Single Crystals of MgO·nAl₂O₃ Spinel," *J. Chem Phys.*, **61**(2), 625-629 (1974).
13. S. Shirasaki, H. Yamamura, H. Haneda, K. Kakegawa, and J. Moori, "Defect Structure and Oxygen Diffusion in Undoped and La-doped Polycrystalline Barium Titanate," *J. Chem Phys.*, **73**(9), 4640-4645 (1980).
14. W. Komatsu, Y. Ikuma, M. Kato, and K. Uematsu, "New Method for Determining the Diffusion Coefficient from Oxygen Isotope (¹⁸O) Exchange Reactions," *Commun. Am. Ceram. Soc.*, **12**, C211-C212 (1982).
15. J.A. Kilner, B.C.H. Steele, and L. Ilkov, "Oxygen Self-Diffusion Studies using Negative-Ion Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)," *Solid State Ionics*, **12**, 89-97 (1984).
16. L.A. Simpson and R.E. Carter, "Oxygen Exchange and Diffusion in Calcia-Stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(3), 139-144 (1966).
17. K.P.R. Reddy and A.R. Cooper, "Oxygen Diffusion in Magnesium Aluminate Spinel," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(6), 368-371 (1981).

18. H.-I. Yoo, B.J. Wuensch, and W.T. Petuskey, "Secondary Ion Mass Spectrometric Analysis of Oxygen Self-Diffusion in Single-Crystal MgO"; pp. 394-405 in *Advances in Ceramics, Vol. 10, Structure and Properties of MgO and Al₂O₃* Edited by W.D. Kingery, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
19. H. Hamaguchi and T. Hirakawa, *Raman Spectroscopy*, Gakkai Shuppan Center, Tokyo (1988).
20. 김병국, 하마구찌 히로오, 박순자, "산화물에서의 산소 자기확산계수를 결정 하는 새로운 방법의 개발 II - 라만분광법에 의한 고체시료 중의 깊이에 따른 ¹⁸O 농도변화 측정-, " 한국요업학회지, **31**(12), 1994.
21. Y. Ikuma, Y. Tsubaki, and T. Masaki, "Oxygen Diffusion in Y₂O₃-containing Tetragonal Zirconia Polycrystals with Different Grain Sizes," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**(1), 101-103 (1991).
22. A.N. Bagshaw and B.G. Hyde, "Oxygen Tracer Diffusion in the Magn i Phases T_{1n}O_{2n-1}," *J. Phys. Chem. Solids*, **37**, 835-838 (1976).
23. M. Arita, M. Hosoya, M. Kobayashi, and M. Someno, "Depth Profiles Measurement by Secondary Ion Mass Spectrometry for Determining the Tracer Diffusivity of Oxygen in Rutile," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**(9-10), 443-446 (1979).
24. D.J. Derry, D.G. Lees, and J.M. Calvert, "A Study of Oxygen Self-Diffusion in the c-Direction of Rutile using a Nuclear Technique," *J. Phys. Chem. Solids*, **42**, 57-64 (1981).
25. A.E. Paladino, L.G. Rubin, and J.S. Waugh, "Oxygen Ion Diffusion in Single Crystal SrTiO₃," *J. Phys. Chem. Solids*, **26**(2), 391-397 (1965).
26. A. Yamaji, "Oxygen-Ion Diffusion in Single-Crystal and Polycrystalline SrTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(3-4), 152-153 (1975).
27. V.H. Dibeler, "Chemical Analysis by Mass Spectrometry"; pp. 341-345 in *Mass Spectrometry*, McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry. Edited by C.A. McDowell. McGraw-Hill, N.Y., 1963.