

## Rutile 단결정에서 산소의 확산과 점결합

김명호 · 박주석\* · 변재동\*\*

창원대학교 재료공학과

\*한국동력자원 연구소

\*\*고려대학교 재료공학과

(1991년 7월 5일 접수)

### Oxygen Diffusion and Point Defects in Single Crystal Rutile

Myong-Ho Kim, Joo-Seok Park\* and Jae-Dong Byun\*\*

Dept. of Materials Science and Engineering Changwon Nat University

\*Korea Institute of Energy and Resources

\*\*Dept. of Materials Science and Engineering Korea University

(Received July 5, 1991)

#### 요 약

SIMS(secondary ion mass spectrometer)를 이용하여 rutile 단결정에서 산소분압과 온도의 함수로 산소확산을 측정하였다. 추적자 확산계수는 침투깊이에 대한 동위원소  $^{18}\text{O}$ 의 농도분포도로부터 결정되었다. 산소확산계수의  $\text{P}_{\text{O}_2}$ 의존도에 의하면  $\text{TiO}_{2-y}$ 에서 주된 결함은 산소빈자리와 침입형 티타늄이온이다. 낮은 온도 및 낮은 산소분압에서는 2가로 이온화된 산소빈자리가 지배적이지만  $1200^\circ\text{C}$  이상의 높은 온도에서는 4가로 이온화된 티타늄이온이 주결함이다.

#### ABSTRACT

By means of the secondary ion mass spectrometer, the tracer diffusion of oxygen in rutile single crystal was measured as function of temperature and oxygen partial pressure. The tracer diffusivity was determined from the depth profile of  $^{18}\text{O}$ . The  $\text{P}_{\text{O}_2}$  dependence of D suggests that the dominant defects in  $\text{TiO}_{2-y}$  are oxygen vacancies ( $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ) and interstitial titanium ions ( $\text{Ti}^{4+}_{\text{i}}$ ). The doubly ionized oxygen vacancies are prominent at low temperature and  $\text{P}_{\text{O}_2}$ . However, the tetravalent interstitial titanium ions predominate at temperature above  $1200^\circ\text{C}$ .

#### 1. 서 론

산화물에서 양이온에 비해 확산속도가 느린 산소이온은 산화, 소결, 고온변형, 산화물에서 기공의 수축 등 열적으로 활성화되는 고온공정에서 반응속도에서 중요한 영향을 미친다. 비화학양론성(nonstoichiometry)인  $\text{TiO}_{2-y}$ 는 n형 반도체로 전기전도도<sup>1-5)</sup>, 양이온 확산<sup>6-9)</sup>, 화학양론결합의 이탈정도(y)<sup>10)</sup>, thermogravimetry<sup>11-13)</sup> 등의 실험방법으로 점결합 형태를 규명하기 위해 많은 연구가 되고 있지만 아직도 주된 결함 형태와 확산 메커니즘에 대해선 논란이 되고 있다.

$\text{TiO}_2$ 는 고온에서 산소분압에 따라  $\text{TiO}_{2-y}$ 로 되는데

이같은 결함생성 반응에서 이온화 정도가 다른 산소 빈자리나 침입형 티타늄이 생성되기 때문에 실험방법에 따라 제각기 상이한 결함모델을 제안하였다. 그러므로 본 연구에서는 단일 결함이 아닌 여러 결함형태를 포함하는  $\text{TiO}_2$ 에서 안정화 산소 동위원소(stable oxygen isotope)  $^{18}\text{O}$ 를 추적자로 사용하여 산소분압과 온도 변화에 따른 산소확산 계수 및 주된 결함형태를 규명하고자 하였는데 이는 SIMS(secondary ion mass spectrometer)가 탁월한 동위원소 분리성과 ppm 내지는 ppb 범 위까지 가능한 검출한계(detection limit) 특성을 가지고 있기 때문에 가능하다.

$\text{TiO}_{2-y}$  단결정에서 확산속도(D)는 점결합의 농도에

**Table 1.** Impurity Analysis of Single Crystal Rutile

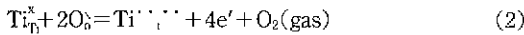
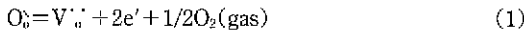
Element	TiO <sub>2</sub> (wt%)
Al	0.010
Cu	0.0004
Fe	0.010
Mg	0.009
Si	0.006

직접적으로 비례하는데 빈자리 또는 침입형원자인 점결함은 산소분압과 온도의 변화에 따라  $D\alpha P_{O_2}^m$ 으로 나타낼 수 있다.

본 연구에서는 산소의 확산속도(D)와 산소분압( $P_{O_2}$ )과의 상관관계에서 지수 m을 결정하여  $TiO_{2-y}$ 에서의 점결함과 이온화상태 및 확산 메커니즘을 정립하는데 있다.

### 2. 이론적 고찰

$TiO_{2-y}$ 에서 논란이 되고 있는 점결함 형태는 두가지 경우로, 2개로 이온화된 산소빈자리( $V_{O}^{\bullet\bullet}$ )와 4개로 이온화된 침입형 티타늄( $Ti_{Ti}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ )으로 kröger-Vink 표기법에 의하면 두 결함형태의 결함 생성반응식은 다음과 같다.



질량작용의 법칙(mass action law)에 의해

$$K_1 = [V_{O}^{\bullet\bullet}][e']^2 P_{O_2}^{1/2} \quad (3)$$

$$K_2 = [Ti_{Ti}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}][e']^4 P_{O_2}^{1/2} \quad (4)$$

가 성립한다. 순수한  $TiO_{2-y}$ 에서  $V_{O}^{\bullet\bullet}$ ,  $Ti_{Ti}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$  및  $e'$ 이 주결함이면 전기적 중성조건(electroneutrality condition)에 의해 전자의 농도는 (5)식과 같다.

$$[e'] = 4[Ti_{Ti}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}] + 2[V_{O}^{\bullet\bullet}] \quad (5)$$

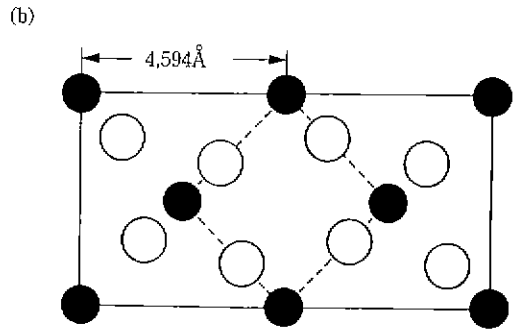
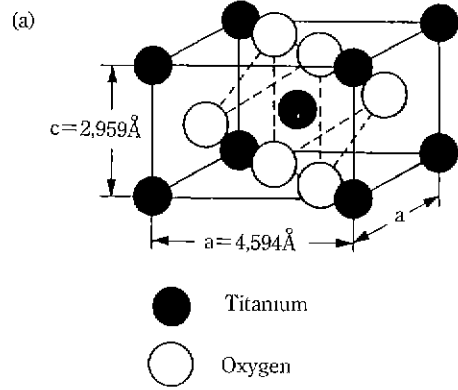
위의 (3)~(5)식에서 두 결함형태의 산소분압 의존도를 계산하면

$$[V_{O}^{\bullet\bullet}] \gg [Ti_{Ti}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}] \text{ 일 때,}$$

$$[Ti_{Ti}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}] = (K_2/K_1^2)(K_1/4)^{2/3} P_{O_2}^{-1/3} \quad (6)$$

$$[V_{O}^{\bullet\bullet}] = (K_1/4)^{1/3} P_{O_2}^{-1/6} \quad (7)$$

$$[Ti_{Ti}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}] \gg [V_{O}^{\bullet\bullet}] \text{ 일 때,}$$



**Fig. 1.** (a) Crystal structure of  $TiO_2$  (rutile)  
(b) Open channel (c-axis projection).

$$[Ti_{Ti}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}] = (K_2/256)^{1/3} P_{O_2}^{-1/3} \quad (8)$$

$$[V_{O}^{\bullet\bullet}] = (K_1^2/K_2)^{1/2} (K_2/256)^{1/10} P_{O_2}^{-1/10} \quad (9)$$

으로 된다. (7)식과 (9)식에 의하면  $TiO_{2-y}$ 에서 산소빈자리가 주결함이면 산소빈자리의 농도  $[V_{O}^{\bullet\bullet}]$ 는  $P_{O_2}^{-1/6}$ 에 비례하고, 주결함이 침입형 티타늄일 경우  $[V_{O}^{\bullet\bullet}]$ 는  $P_{O_2}^{-1/10}$ 에 비례하는 것을 알 수 있다.

### 3. 실험방법

실험에 사용한  $TiO_2$  단결정(Earth Jewelry 사, Japan)은 Verneuil 방법으로 성장시킨 순도 99.99%로 정량분석에 의하면 불순물 함유량이 Table 1과 같다(Fig. 1). Rutile 단결정을 c축 방향으로 2 mm×10 mm×10 mm 크기로 절단하여 SiC 연마지에서 연마한 후 diamond spray(1 μm)와 알루미나 분말(0.3 μm)을 사용하여 시편을 거울상으로 polishing하였다.

준비된 시편을 등위원소 <sup>18</sup>O을 추적자로 온도와 산소분압을 변화시키며 Fig 2의 확산로에서 확산시켰다. 900~1300°C의 확산온도에 따라서 확산시간을 0.2~10시

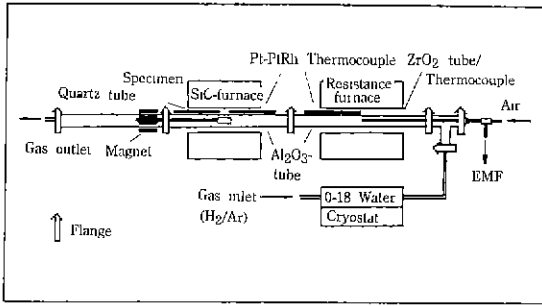


Fig. 2. Apparatus for  $^{18}\text{O}$  diffusion in low  $P_{\text{O}_2}$

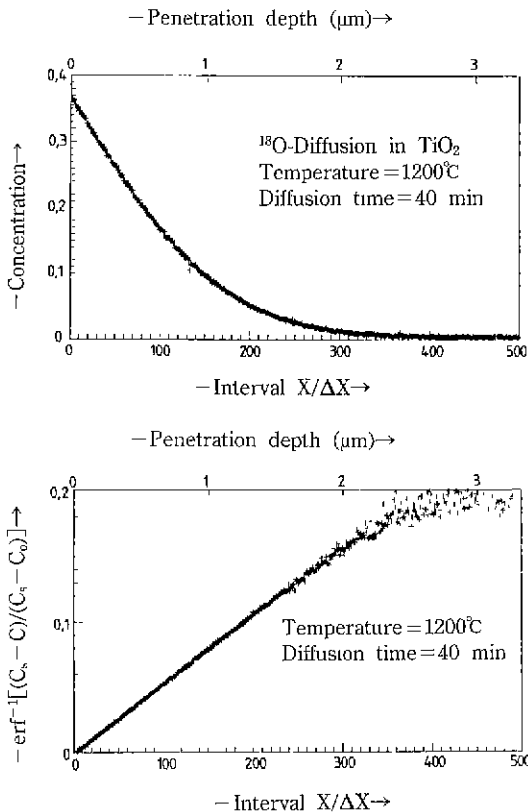


Fig. 3. (a) Concentration profile of  $^{18}\text{O}$  vs penetration depth in  $\text{TiO}_2$ .  
(b) Plot of  $\text{erf}^{-1}((C_s - C)/(C_s - C_0))$  vs penetration depth.

간 사이에서 정하였고 산소분압은  $\text{H}_2/\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}$  (항온조건  $\text{H}_2\text{O}$ 에서  $^{18}\text{O}$ 의 농축도=50%) 가스를 혼합하여  $10^{-8} \sim 10^{-17}$  bar의 산소분압을 설정하였다. 이와 같은 확산공정은 Fig. 2의 확산장치에서 수행되었는데 설정한 산소분압은 저항로의 Zirconia 전해질에서 EMF값을 측정하

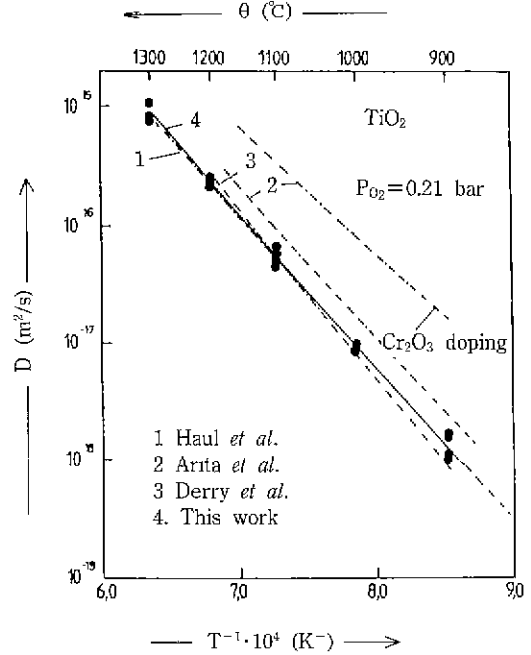


Fig. 4. Temperature dependence of oxygen tracer diffusion in  $\text{TiO}_2$  at  $P_{\text{O}_2} = 0.21$  bar (refs. 14~16).

여 확인하였고,  $\text{TiO}_2$  시편은 석영관 외부의 자석으로 이동시켜 급냉시킬 수 있었다.

본 실험에서 주어진 온도와 산소분압에서 평형상태의 점결함을 시편내부에 형성시키기 위하여 확산시간의 4~5배 동안 미리 동일한 조건의  $^{16}\text{O}$  산소분압에서 열처리한 후 등위원소  $^{18}\text{O}$ 의 산소분압에서 확산실험을 하였다.

$\text{TiO}_2$  시편에서 c축 방향으로 침투깊이에 대한  $^{18}\text{O}$ 의 농도변화 분포도( $^{18}\text{O}/(^{16}\text{O} + ^{18}\text{O})$ )는 SIMS로 측정된 후 Fick의 확산 제 2법칙에 초기 및 경계조건을 고려한 error function 해법으로 침투깊이에 따른  $\text{erf}^{-1}((C_s - C)/(C_s - C_0))$ 의 기울기에서  $^{18}\text{O}$ 의 확산계수를 결정하였다(Fig. 3).

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4.1. 대기압에서 산소의 확산

대기압( $P_{\text{O}_2} = 0.21$  bar)일때  $\text{TiO}_2$ 에서 산소  $^{18}\text{O}$ 의 확산계수를 온도에 따라 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에는 다른 실험 방법인 isotope exchange<sup>14)</sup>, nuclear reaction<sup>15)</sup>과 SIMS<sup>16)</sup>를 이용하여 측정된 다른 연구자의 결과를 비교하였는데 확산계수 및 활성화에너지에 있어서 좋은 일치치를 보이고 있다. 산소확산의 활성화에너지는  $Q = 254$  KJ/mol로 실험온도  $900 \sim 1300^\circ\text{C}$  범위에서 D는 다음과

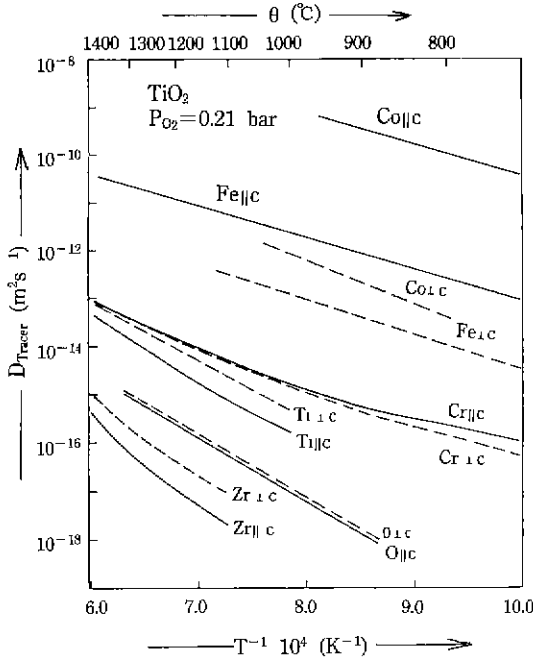


Fig. 5. Temperature dependence of the impurity diffusion coefficient in rutile cation diffusion: 7 Anion diffusion: this work, 14 ||C: parallel to the c-axis ⊥C: perpendicular to the c-axis

같다.

$$D = 2.2 \times 10^{-7} \cdot \exp - [(254 \pm 15 \text{ KJ/mol})/RT] \text{ m}^2/\text{s}$$

한편 Fig. 5의 온도에 따른 양이온 확산속도는 양이온의 가전자값에 따라 커다란 이방성( $D_{||c} \gg D_{\perp c}$ )을 갖는데 가전자 값이 증가할수록 ( $\text{Co} < \text{Cr} < \text{Ti}, \text{Zr}$ ) 이방성의 차이는 감소를 하고 있다. 이같은 양이온의 확산현상은 Fig. 1(b)에서 c축 방향으로 존재하는 open channel( $r = 0.77 \text{ \AA}$ )의 영향으로 설명되지만 산소의 경우는 결정방향에 따라 반대의 확산특성을 나타내었다<sup>14,16)</sup>.

$$D_{\perp c}/D_{||c} = 1.6 : 1620\text{K}$$

$$D_{\perp c}/D_{||c} = 1.5 : 1353\text{K}$$

TiO<sub>2</sub>에서 결정방향에 따라  $D_{\perp c} > D_{||c}$ 인 확산현상은 산소이온의 반경( $r_1 = 1.32 \text{ \AA}$ )이 c축 방향에 존재하는 open channel( $r = 0.77 \text{ \AA}$ )보다 훨씬 크기 때문에 open channel의 방향에 따른 산소의 확산속도는 영향을 받지 않고 오히려 c축 수직방향으로 산소간 인접거리( $2.520 \text{ \AA}$ )가 평행방향( $2.959 \text{ \AA}$ )보다 짧기 때문에  $D_{\perp c} > D_{||c}$ 한 이방성

Table 2. Oxygen Diffusion Coefficient in Rutile as a Function of Po<sub>2</sub> and Temperature

Temperature (K)	Po <sub>2</sub> (bar)	Diffusion time (10 <sup>4</sup> sec)	D (m <sup>2</sup> /sec)
1173	3.9 × 10 <sup>-13</sup>	3.60	2.8 × 10 <sup>-18</sup>
1173	3.9 × 10 <sup>-13</sup>	3.60	2.4 × 10 <sup>-18</sup>
1173	2.6 × 10 <sup>-15</sup>	3.96	4.6 × 10 <sup>-18</sup>
1173	2.6 × 10 <sup>-15</sup>	3.96	3.8 × 10 <sup>-18</sup>
1173	1.4 × 10 <sup>-17</sup>	4.14	1.0 × 10 <sup>-17</sup>
1173	1.4 × 10 <sup>-17</sup>	4.14	1.3 × 10 <sup>-17</sup>
1273	1.0 × 10 <sup>-11</sup>	1.68	2.5 × 10 <sup>-17</sup>
1273	1.0 × 10 <sup>-11</sup>	1.68	3.1 × 10 <sup>-17</sup>
1273	8.3 × 10 <sup>-14</sup>	1.62	4.2 × 10 <sup>-17</sup>
1273	8.3 × 10 <sup>-14</sup>	1.62	5.4 × 10 <sup>-17</sup>
1273	8.0 × 10 <sup>-16</sup>	1.80	9.0 × 10 <sup>-17</sup>
1273	8.0 × 10 <sup>-16</sup>	1.80	1.2 × 10 <sup>-16</sup>
1373	6.5 × 10 <sup>-10</sup>	0.60	1.4 × 10 <sup>-16</sup>
1373	6.5 × 10 <sup>-10</sup>	0.60	1.7 × 10 <sup>-16</sup>
1373	2.6 × 10 <sup>-12</sup>	0.60	3.4 × 10 <sup>-16</sup>
1373	2.6 × 10 <sup>-12</sup>	0.60	3.0 × 10 <sup>-16</sup>
1373	2.3 × 10 <sup>-14</sup>	0.60	7.4 × 10 <sup>-16</sup>
1373	2.3 × 10 <sup>-14</sup>	0.60	6.2 × 10 <sup>-16</sup>
1473	6.0 × 10 <sup>-9</sup>	0.24	1.0 × 10 <sup>-15</sup>
1473	6.0 × 10 <sup>-9</sup>	0.24	8.9 × 10 <sup>-16</sup>
1473	2.0 × 10 <sup>-9</sup>	0.36	9.4 × 10 <sup>-16</sup>
1473	1.0 × 10 <sup>-10</sup>	0.36	1.3 × 10 <sup>-15</sup>
1473	1.0 × 10 <sup>-11</sup>	0.36	1.7 × 10 <sup>-15</sup>
1473	9.0 × 10 <sup>-13</sup>	0.27	2.2 × 10 <sup>-15</sup>
1473	9.0 × 10 <sup>-13</sup>	0.27	2.4 × 10 <sup>-15</sup>
1473	2.5 × 10 <sup>-13</sup>	0.36	2.5 × 10 <sup>-15</sup>
1473	1.6 × 10 <sup>-14</sup>	0.36	2.9 × 10 <sup>-15</sup>
1473	1.6 × 10 <sup>-14</sup>	0.36	2.4 × 10 <sup>-15</sup>
1573	1.6 × 10 <sup>-8</sup>	0.12	5.1 × 10 <sup>-15</sup>
1573	1.6 × 10 <sup>-8</sup>	0.12	4.3 × 10 <sup>-15</sup>
1573	5.0 × 10 <sup>-10</sup>	0.12	6.6 × 10 <sup>-15</sup>
1573	5.0 × 10 <sup>-10</sup>	0.12	6.0 × 10 <sup>-15</sup>
1573	1.6 × 10 <sup>-11</sup>	0.12	8.5 × 10 <sup>-15</sup>
1573	1.6 × 10 <sup>-11</sup>	0.12	9.0 × 10 <sup>-15</sup>
1573	2.5 × 10 <sup>-13</sup>	0.12	3.6 × 10 <sup>-15</sup>
1573	2.5 × 10 <sup>-13</sup>	0.12	4.0 × 10 <sup>-15</sup>

을 갖는다.

TiO<sub>2</sub>에서 양이온 확산의 이방성은 이온반경, open channel과 양이온 원자간에 크게 영향을 받지만 음이온

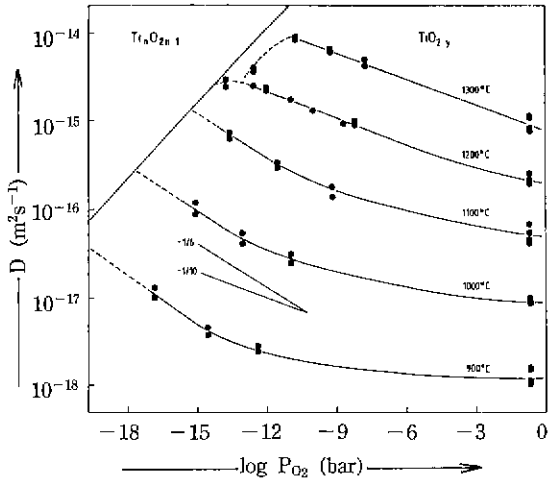


Fig. 6. Dependence of oxygen diffusion coefficient as function of  $P_{O_2}$  and temperature in  $TiO_{2-y}$

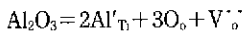
인 산소확산의 이방성은 결정방향간의 산소간 인접거리에 주로 의존한다.

4.2. 낮은 산소 분압에서 산소의 확산

$TiO_{2-y}$ 에서 산소 분압과 확산온도에 대한 산소 동위원소  $^{18}O$ 의 확산상수를 Table 2에 나타내었다. Rutile 단결정에서 점결합 형태와 점결합의 이온화 정도를 규명하기 위해서는 Table 1의 불순물이 점결합에 영향을 미치는 비고유확산 영역을 벗어난 고유확산(intrinsic diffusion) 영역에서 확산실험을 하여야 하므로 낮은 산소분압( $P_{O_2} = 10^{-8} \sim 10^{-17}$  bar) 범위에서 확산온도와  $P_{O_2}$  변화에 대한 확산 계수를 측정하여 Fig. 6에 도시하였다.

Fig. 6에서 산소의 확산속도는 산소분압이 감소할 때 지속적으로 증가함을 보여주는데( $D \propto P_{O_2}^m$ ), 산소분압과 확산온도에 따라  $P_{O_2}$ 의 지수  $m$ 값은  $-1/6 \sim -1/10$ 의 차이를 나타내므로 Fig. 6은 아래와 같이 구분할 수 있다.

1100°C 이하의 확산온도와 높은 산소분압대에서는 산소분압이 증가함에 따라  $P_{O_2}$ 에 대한 확산속도의 의존도는 점점 감소하여  $P_{O_2}$ 의 영향을 받지 않는 것을 알 수 있다. 이것은  $TiO_2$  단결정에 포함된 불순물(예 :  $Al_2O_3$ )의 영향으로 다음 반응식에 의해



산소빈자리가 형성되기 때문이다. 그러므로 Fig. 6의 높은 산소분압대에서는 불순물에 의해 형성된 산소빈자리 농도가 (7)식의 열적 활성화에 의해 형성된  $V^{..}$  결함농도보다 높기 때문에  $P_{O_2}$ 변화에 대해  $D$ 는 일정한 비고

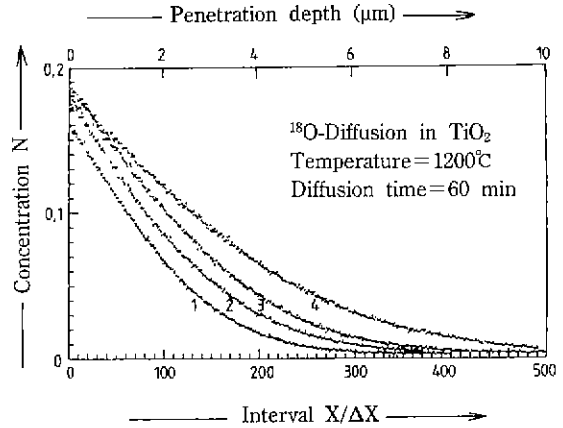


Fig. 7. Concentration profiles of  $^{18}O$  vs penetration depth at constant  $P_{O_2}$

- 1)  $P_{O_2} = 2.0 \times 10^{-9}$  bar, 2)  $P_{O_2} = 1.0 \times 10^{-10}$  bar
- 3)  $P_{O_2} = 1.0 \times 10^{-11}$  bar, 4)  $P_{O_2} = 2.5 \times 10^{-13}$  bar

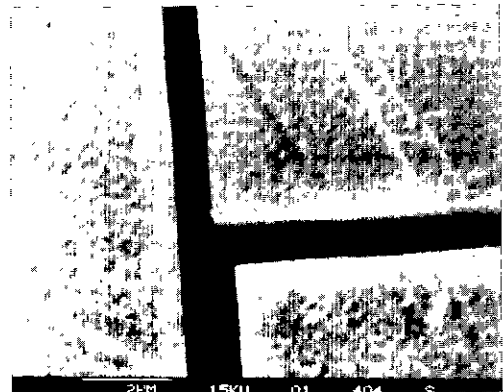


Fig. 8. Cracks in single crystal rutile (diffusion time = 16h, diffusion temperature = 1200°C and  $P_{O_2} = 1.6 \times 10^{-14}$  bar).

유확산(extrinsic diffusion)의 성질을 나타낸다.

1200°C 이상의 확산실험에서는 모든 산소분압대에서 산소의 확산속도는  $P_{O_2}^{-1/10}$  의존도를 나타내므로 다음의 반응식을 갖는다.

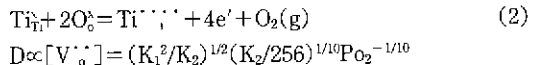


Fig. 7에서는 산소분압이 감소함에 따라서 산소의 확산 속도 또는 산소 빈자리농도가 증가하는 것을 침투깊이에 대한 산소동위원소  $^{18}O$ 의 농도분포도로 도시되었다. 1200°C에서 확산시간은 1시간이었으며 산소분압  $2.0 \times 10^{-9}$  bar에서  $2.5 \times 10^{-13}$  bar로 감소함에 따라  $^{18}O$ 의 침투깊이

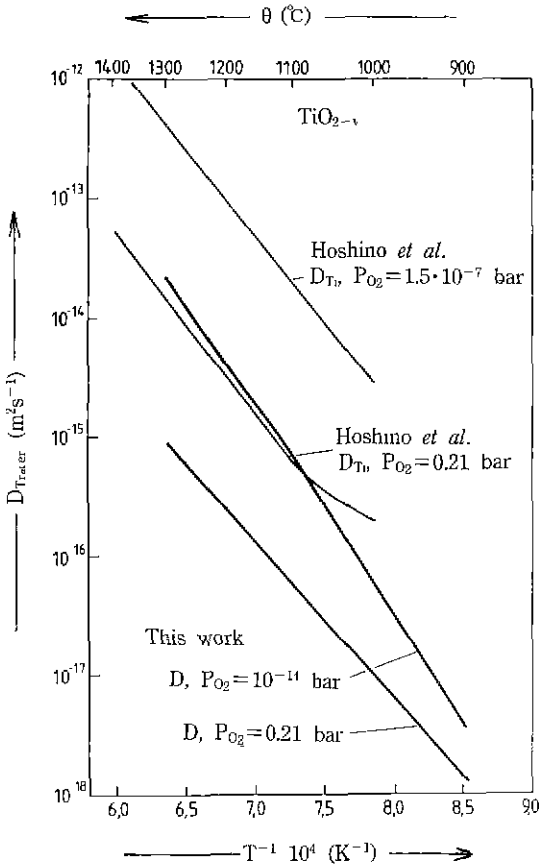


Fig. 9. Temperature dependence of  $D_{Ti}$  and  $D$  parallel to the c-axis in rutile at constant  $P_{O_2}$ .

이는 현저히 증가함을 보여주고 있다.

Fig. 6의 Magneli상( $Ti_nO_{2n-1}$ ) 근처의 산소 분압대에서는 rutile단결정에 열처리 후 crack이 관찰되었고(Fig. 8)  $D$ 값은 급격히 감소하는 특성을 나타내는데 이 현상은 Magneli상에 근접한  $TiO_{2-x}$ 에서는 점결합의 농도가 감소되며 1차원 이상의 결함인 extended defect(shear plane)가 형성되기 때문이다.

반면에 낮은 산소분압과 1100°C 이하의 확산온도에서 산소의 확산속도는  $P_{O_2}^{-1/6}$ 의 의존도를 나타내므로 다음의 결함생성 반응식을 표시할 수 있다.



전기적 중성조건(electroneutrality condition)과 질량작용의 법칙(mass action law)을 적용하면

$$D \propto [V_O^{\bullet\bullet}] = (K_1/4)^{1/3} P_{O_2}^{-1/6}$$

으로 된다. Fig. 9에는 rutile단결정에서 양이온과 음이온의 확산속도를 산소분압과 온도의 역수로 표시하였는데 낮은 확산온도와 높은 산소분압에서 확산현상은 비고유 확산(extrinsic diffusion) 영역에 놓여 있음을 알 수 있다.

Hoshino<sup>6)</sup>의 실험치에 의하면  $P_{O_2} = 1.5 \times 10^{-7}$  bar에서 Ti확산의 활성화에너지는 278 KJ/mol이었으며  $P_{O_2} = 1 \times 10^{-14}$  bar에서 산소의 확산은 1100~1200°C 사이에서  $\ln D$  대  $1/T$ 의 Arrhenius 플롯 기울기가 변하는 것을 보여주고 있다.

이같은 산소의 확산현상은 (7)식과 (9)식에서 언급한 rutile에서 주결합 형태의 변화를 나타내는 것으로 낮은 산소분압과 1100°C 이하의 온도에서 지배적인 주결합은 산소빈자리( $V_O^{\bullet\bullet}$ )이다. 이 영역에서 산소확산의 활성화에너지는 360 KJ/mol이었으며 Fig. 4의 Arita에 의한 문헌치<sup>16)</sup> 204 KJ/mol을 산소빈자리 이동에너지( $\Delta H_m$ )로 대입하면 다음 관계식에 의해 산소 빈자리 결합의 형성에너지( $\Delta H_{V_O^{\bullet\bullet}}$ )는 468 KJ/mol(4.9 eV)로 계산되었다.

$$D = D_0 \cdot \exp - (\Delta H_{V_O^{\bullet\bullet}}/3 + \Delta H_m)/RT$$

$\Delta H_{V_O^{\bullet\bullet}} = 2$ 가로 이온화된 산소빈자리 형성에너지

$\Delta H_m = 2$ 가로 이온화된 산소빈자리 이동에너지

본 실험의 산소확산에 의해 얻어진 산소 빈자리의 형성에너지는 전기전도도와 thermogravimetry<sup>11)</sup>에 의해 발표된 값 4.59 eV와 좋은 일치를 보여주고 있다.

### 5. 결 론

Rutile 단결정에서 산소동위원소 <sup>18</sup>O를 추적자로 사용하여 산소분압과 온도에 따른 산소확산상수 및 주결합 형태를 조사하는데 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 대기압( $P_{O_2} = 0.21$  bar)에서 산소확산의 활성화에너지는  $Q = 254$  KJ/mol로 확산온도 900~1300°C 범위에서는 다음과 같다.

$$D = 2.2 \times 10^{-7} \cdot \exp - [(254 \pm 15 \text{ KJ/mol})/RT] \text{ m}^2/\text{sec}$$

2. 양이온 확산의 이방성( $D_{ic} \gg D_{lc}$ )은 이온반경, c축 방향의 open channel과 양이온 원자간에 영향을 받지만 산소확산의 이방성( $D_{lc} > D_{ic}$ )은 c축 수직방향의 산소간 인접거리가 평행 방향보다 짧기 때문이다.

3. 1100°C 이하의 확산온도와 높은 산소분압대에서는 비고유 확산의 성질을 나타내었는데 이 현상은 rutile 단결정에 포함된 불순물에 의해 형성된 산소빈자리 결합농도가 열적 활성화에 의해 형성된  $V_O^{\bullet\bullet}$  결합농도보다 높기 때문이다.

4. 낮은 산소분압과 1100°C 이하의 온도에서 산소의 확산속도는  $PO_2^{-1/6}$ 의 의존도를 나타내었으므로 주결함 형태는 2가로 이온화된 산소빈자리( $V_{O}^{\bullet}$ )이며 이 영역에서 산소확산의 활성화에너지는 360 KJ/mol로 산소빈자리 결함의 형성에너지는 468 KJ/mol(4.9 eV)로 계산되었다. 반면에 1200°C 이상의 확산온도에서는 모든 산소분압대에서  $PO_2^{-1/10}$ 의 의존도를 가지므로 주결함 형태는 4가로 이온화된 침입형 티타늄( $Ti^{4+}$ )이다.

5. Magneli상( $Ti_nO_{2n-1}$ ) 근처의 산소분압대에서 열처리한 후 rutile 단결정에 crack이 관찰되고 산소확산계수는 급격히 감소를 하였는데 이 현상은 Magneli상에 근접한  $TiO_{2-x}$ 에서는 점결함이 감소하고 1차원 이상의 extended defect(shear plane)가 형성되기 때문이다.

### 감사의 글

본 연구는 독일학술교류처(DAAD)의 도움으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. J.F. Marucco, J. Gautron and P. Lemasson, "Thermogravimetric and Electrical Study of Nonstoichiometric Titanium Dioxide  $TiO_{2-x}$ ," *J. Phys. Chem. Solids*, **42**, 363 (1984).
2. K.H. Kim, E.J. Oh and J.S. Choi, "Electrical Conductivity of Hydrogen Reduced Titanium Dioxide (Rutile)," *J. Chem. Solids*, **45**, 1265 (1984).
3. R.N. Blumenthal, J. Baukus and W.M. Hirthe, "Studies of the Defect Structure of Nonstoichiometric Rutile," *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 172 (1967).
4. J.F. Baumard, D. Panis and A.M. Anthony, "A Study of Ti-O System between  $Ti_3O_5$  and  $TiO_2$  at High Temperature by Means of Electrical Resistivity," *J. Solid State Chem.*, **20**, 43 (1977).
5. P. Kofstad, "Thermogravimetric Studies of the Defect Structure of Rutile," *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 1579 (1962).
6. K. Hoshino, N.L. Peterson and C.L. Wiley, "Diffusion and Point Defect in  $TiO_{2-x}$ ," *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, 1397 (1985).
7. J. Sasaki, N.L. Peterson and K. Hoshino, "Tracer Impurity Diffusion in Single-Crystal Rutile," *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, 1267 (1985).
8. M.F. Yan and W.W. Rhodes, "Effects of Cation Contaminants in Conductive  $TiO_2$  Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **53**, 8809 (1982).
9. J.R. Akse and H.B. Whitehurst, "Diffusion of Titanium in Slightly Reduced Rutile," *J. Phys. Chem. Solids*, **39**, 457 (1978).
10. R.T. Dirstine and C.J. Rosa, "Defect Structure and Related Thermodynamic Properties of Nonstoichiometric Rutile and  $Nb_2O_5$  Doped Rutile," *Z. Metallkunde*, **70**, 322 (1979).
11. P. Kofstad, "Note on the Defect Structure of Rutile," *J. Less-Metals*, **13**, 635 (1967).
12. R. T. Dirstine and C.J. Rosa, "Defect Structure and Related Thermodynamic Properties of Nonstoichiometric Rutile and  $Nb_2O_5$  Doped Rutile," *Z. Metallkunde*, **70**, 372 (1979).
13. J.B. Moser, R.N. Blumenthal and D.H. Whitmore, "Thermodynamic Study of Nonstoichiometric Rutile," *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 384 (1965).
14. R. Haul and G. Duembgen, "Sauerstoff-Selbstdiffusion in Rutilkristallen," *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 1 (1965).
15. 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 (1981).
16. M. Arita, M. Hosoya, M. Kobayashi and M. Someno, "Depth Profile Measurement by Secondary Ion Mass Spectrometry for Determining the Tracer Diffusivity of Oxygen in Rutile," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 443 (1979).
17. I. Barin and O. Knacke, "Thermochemical Properties of Inorganic Substances," Springer-Verlag, Berlin, 1977.