

산화물에서의 산소추적자확산계수를 결정하는 새로운 방법의 개발 II -라만분광법에 의한 고체시료 중의 시간에 따른 ^{18}O 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 II -Measurements of the Depth Profiles of ^{18}O Concentration in the Solid Samples 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 종료된 후에 산화물시료를 확산장치로부터 꺼내어 그 단면의 라만스펙트럼을 $5\ \mu\text{m}$ 의 공간분해능으로 측정하였다. 이로부터 산화물시료 중의 깊이에 따른 ^{18}O 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, 8 mol% Y_2O_3 -containing cubic ZrO_2 소결체 및 10 mol% Y_2O_3 -containing cubic ZrO_2 단결정(a축 방향) 등에서 각각 다음과 같은 값을 가졌다.

$$D_{dp,3\text{YSZ}} = 1.82 \left(\begin{array}{c} +0.41 \\ -0.40 \end{array} \right) \times 10^{-3} \exp\{-(139.3 \pm 0.2) [\text{KJ/mol}]/\text{RT}\} \quad [\text{cm}^2/\text{sec}] \text{ at } 700^\circ\text{C} \sim 947^\circ\text{C}$$

$$D_{dp,8\text{YSZ}} = 1.25 \left(\begin{array}{c} +0.30 \\ -0.24 \end{array} \right) \times 10^{-3} \exp\{-(75.8 \pm 1.5) [\text{KJ/mol}]/\text{RT}\} \quad [\text{cm}^2/\text{sec}] \text{ at } 530^\circ\text{C} \sim 730^\circ\text{C}$$

$$D_{dp,10\text{YSZ}_{//a}} = 1.78 \left(\begin{array}{c} +0.86 \\ -0.58 \end{array} \right) \times 10^{-3} \exp\{-(84.8 \pm 3.0) [\text{KJ/mol}]/\text{RT}\} \quad [\text{cm}^2/\text{sec}] \text{ at } 500^\circ\text{C} \sim 790^\circ\text{C}$$

이 방법으로 결정할 수 있는 산소추적자계수의 현실적인 하한은 약 $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이다.

ABSTRACT

A novel technique for determining the oxygen tracer diffusion coefficients in oxides was developed. After the ^{16}O - ^{18}O solid-gas exchange reactions between ^{16}O in the oxides and ^{18}O in the ambient gas, Raman spectra of the cross sections of oxide samples were measured in a spatial resolution of $5\ \mu\text{m}$. From thus obtained Raman spectra, depth profiles of ^{18}O concentration in the oxide samples 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, 8 mol% Y_2O_3 -containing cubic ZrO_2 polycrystals, and 10 mol% Y_2O_3 -containing cubic ZrO_2 single crystals (along the a axis) are as follows.

$$D_{dp,3YSZ} = 1.82 \left(\begin{matrix} +0.41 \\ -0.40 \end{matrix} \right) \times 10^{-1} \exp\{-(139.3 \pm 0.2) [\text{KJ/mol}]/RT\} \quad [\text{cm}^2/\text{sec}] \text{ at } 700^\circ\text{C} \sim 947^\circ\text{C}$$

$$D_{dp,8YSZ} = 1.25 \left(\begin{matrix} +0.30 \\ -0.24 \end{matrix} \right) \times 10^{-3} \exp\{-(75.8 \pm 1.5) [\text{KJ/mol}]/RT\} \quad [\text{cm}^2/\text{sec}] \text{ at } 530^\circ\text{C} \sim 730^\circ\text{C}$$

$$D_{dp,10YSZ//a} = 1.78 \left(\begin{matrix} +0.86 \\ -0.58 \end{matrix} \right) \times 10^{-3} \exp\{-(84.8 \pm 3.0) [\text{KJ/mol}]/RT\} \quad [\text{cm}^2/\text{sec}] \text{ at } 500^\circ\text{C} \sim 790^\circ\text{C}$$

The practical lower limit of the oxygen tracer diffusion coefficients that can be determined by this method is *ca.* $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

1. 서 론

전보에서 기술한 바와 같이 지금까지 산화물에서의 산소추적자확산계수의 결정에는 여러가지 방법이 사용되어 왔다^{1,2)}. 라만분광법은 물질을 구성하는 개개의 원자의 진동특성에 관한 정보를 제공해 주기 때문에 그 원자의 질량에 매우 민감하다³⁾. 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, ¹⁸O를 추적자(tracer)로 사용했을 때 ¹⁶O-¹⁸O 교환반응 도중 분위기가스 중의 ¹⁸O₂의 농도변화⁴⁾와 아울러 ¹⁶O-¹⁸O 교환반응이 끝난 후 시료중의 ¹⁸O 농도의 depth profile도 측정할 수 있으리라 기대된다. 이 두 가지 측정량으로부터 산소추적자확산계수를 독립적으로 계산할 수 있다.

본 논문에서는 ¹⁶O-¹⁸O 교환반응이 끝난 후 라만분광법에 의해 측정된 산화물 시료중의 깊이에 따른 ¹⁸O 농도변화로부터 얻어진 2.8 mol% Y₂O₃-containing tetragonal ZrO₂ 소결체, 8 mol% Y₂O₃-containing cubic ZrO₂ 소결체, 10 mol% Y₂O₃-containing cubic ZrO₂ 단결정 등에서의 산소추적자확산계수의 결과에 대하여 기술한다.

2. 실험

2.1. 시료

소결체의 출발원료는 2.8 mol% Y₂O₃-containing tetragonal ZrO₂ 분말(TZ-3Y, Tosoh, Tokyo, Japan) 및 8 mol% Y₂O₃-containing cubic ZrO₂ 분말(TZ-8Y, Tosoh, Tokyo, Japan)이다. 성형 및 소결, 연마 등에 관한 실험 방법은 전보에 기술한 것과 동일하다⁴⁾. 최종적으로 얻어진 소결체 시편의 크기는 직경이 약 7.5 mm, 두께가

약 0.4 mm이었다.

단결정의 출발원료는 10 mol% Y₂O₃-containing cubic ZrO₂ 단결정(Shinkosha, Tokyo, Japan)이다. 이 단결정은 약 10 mm×10 mm×1 mm의 직각판상으로 큰 면이 (100) 면이었다. 양면을 9, 3, 1, 0.5 μm의 diamond paste로 순차적으로 연마하였다. 최종적으로 얻어진 단결정 시편의 크기는 약 5 mm×5 mm×0.5 mm의 직각판상이었다.

2.2. ¹⁶O-¹⁸O 교환장치

¹⁶O-¹⁸O 교환장치는 전보에 기술한 것과 동일하다⁴⁾.

2.3. ¹⁶O-¹⁸O 교환반응

¹⁶O-¹⁸O 교환반응은 전보에 기술한 것과 동일하다⁴⁾.

2.4. 산화물에서의 ¹⁸O 농도 depth profile의 측정

일정한 시간동안 ¹⁶O-¹⁸O 교환반응을 일어나게 한 후 산화물시료를 교환로부터 꺼내어 시료의 큰 면이 이 등분되도록 절단하였다. 절단면은 9, 3, 1, 0.5 μm의 diamond paste로 순차적으로 연마하였다. 이 절단면을 Raman microprobe(XY, Dilor, Lille, France)로 주사(scan)함에 의하여 라만스펙트럼을 측정하였다. 이 Raman microprobe는 triple polychromator(F=5.0)와 intensified photo-diode array 검출기, 광학현미경(BHT, Olympus, Tokyo, Japan) 등으로 구성되어있다. color TV monitor에 연결된 CCD카메라(DXC-101, Sony, Tokyo, Japan)를 집안렌즈(20배의 배율)로, 또 100배의 배율을 갖는 대물렌즈를 사용하여 2000배의 배율로 단면을 관찰하며 라만스펙트럼을 측정하였다. 여기광으로서는 Ar ion laser(2025, Spectra Physics, Mountain View, CA, U.S.A.)의 514.53 nm 선을 사용하였다. 노광시간은 2.5초, 적산회수는 20회이었다. 레이저광의 강도는 시료부에서 8 mW, 레이저광의 직경은 시료부에서 2 μm 이하로 조절하였다.

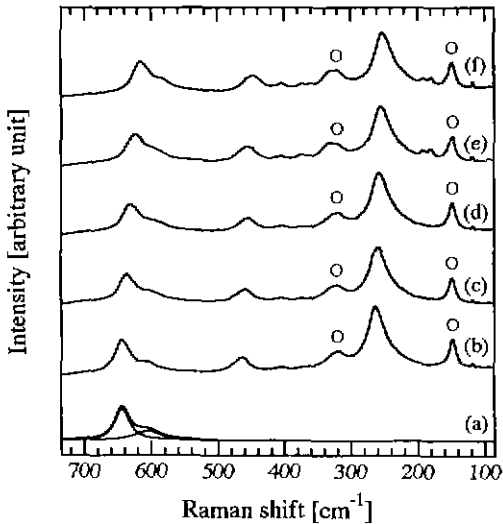


Fig. 1. Raman spectra of 2.8 mol% Y_2O_3 -containing tetragonal ZrO_2 polycrystals which have various ^{18}O content. (a) represents fitted curves for a Raman band at ca. 644 cm^{-1} . The ^{18}O content is (b) 0.20%, (c) 27.72%, (d) 41.10%, (e) 64.21%, and (f) 94.58%.

3. 결과 및 고찰

^{16}O - ^{18}O 교환반응이 모두 끝난 시료를 이등분하여 그 단면을 Raman microprobe에 의해 scan 함으로써 $5\text{ }\mu\text{m}$ 의 공간분해능으로 단면의 라만스펙트럼을 측정할 수 있었다. 이러한 단면의 라만스펙트럼으로부터 ^{18}O 농도의 depth profile을 도출해 내기 위해 표준시료(^{18}O 함량을 알고 있는 산화물시료)를 제작, 라만스펙트럼을 측정하였다.

임의의 형태를 갖는 두께 약 $100\text{ }\mu\text{m}$, 질량 약 3 mg 의 시료를 교환장치(전용적 555 cm^3)에 넣고 $0\sim 97.5\%$ 의 $^{16}O_2$ - $^{18}O_2$ 혼합가스 200 torr, 1000°C 에서 6시간 교환반응시킴으로써 표준시료를 제조하였다. 이때 산화물시료 중에 있는 산소원자의 몰수와 분위기가스 중에 있는 산소원자의 몰수와의 비는 0.4% 이하이었다. 전보에서 보고된 2.8 mol% Y_2O_3 -containing tetragonal ZrO_2 polycrystals에서의 산소추적자확산계수(ca. $10^{-7}\text{ cm}^2/\text{sec}$ at 1000°C)를 바탕으로 대략적인 계산을 해 보면 6시간의 확산반응은 약 5 mm의 확산깊이를 유발함을 알 수 있다. 이는 본 실험에서 사용한 표준시료 두께의 반의 100배에 해당한다. 따라서 시료와 분위기 가스간의 평형은 6시간 이내에 이루어졌다고 할 수 있다. 실제로 같은 조건하에서 24시간 열처리한 시료의 라만스펙트럼과 6시간

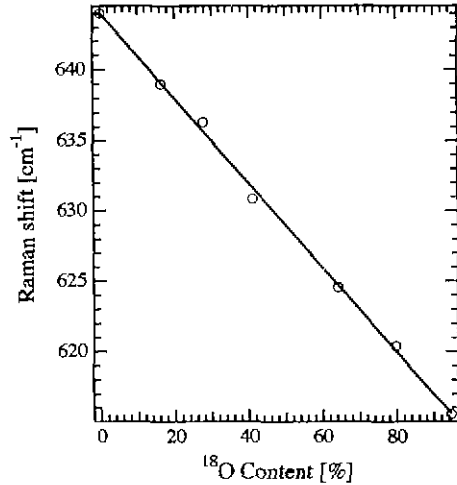


Fig. 2. Plot of the Raman shift of the ca. 644 cm^{-1} Raman band of 2.8 mol% Y_2O_3 -containing tetragonal ZrO_2 polycrystals vs. ^{18}O content. The solid line represents a fitted straight line.

열처리한 시료의 라만스펙트럼은 완전히 일치하였다. 따라서 이렇게 제작한 표준시료 중의 ^{18}O 함량은 교환반응이 끝난 후에 측정된 $^{16}O_2$ - $^{18}O_2$ 혼합가스 중의 $^{18}O_2$ 함량과 같다고 가정하였다. 혼합가스 중의 $^{18}O_2$ 함량은 전보⁴⁾에 보고한 방법으로 측정하였으며 다음과 같은 측정조건에서 정도는 $\pm 0.1\%$ 이었다. laser power 0.7 W, 노광시간 20초, 적산회수 50회, slit 폭 $200\text{ }\mu\text{m}$.

Fig. 1은 이렇게 하여 얻어진 2.8 mol% Y_2O_3 -containing tetragonal ZrO_2 소결체 표준시료의 라만스펙트럼이다. 이는 전형적인 tetragonal ZrO_2 의 라만스펙트럼으로, 관측된 6개의 라만밴드중 ^{18}O 의 함량에 무관한 \circ 표의 2개의 라만밴드는 금속원자-금속원자의 진동에 유래하는 라만밴드임을 알 수 있다. ^{18}O 의 함량이 증가됨에 따라 산소가 관여하는 진동에 유래하는 4개의 라만밴드가 연속적으로 저파수측으로 이동되어 가는 사실을 알 수 있으며, 이로부터 산소의 진동은 one phonon mode임을 알 수 있다. ^{18}O 의 함량에 의한 저파수측으로의 이동량이 가장 큰 라만밴드는 가장 고파수의 라만시프트를 갖는 라만밴드이다. 이는 ^{18}O 을 0% 포함하는 2.8 mol% Y_2O_3 -containing tetragonal ZrO_2 소결체 표준시료에서의 644 cm^{-1} 모드이다.

Fig. 2는 644 cm^{-1} 모드의 라만시프트 값의 ^{18}O 함량의존성이다. 라만시프트 값은 raw spectrum을 Lorentzian curve로 fitting함에 의하여 구하였다($\pm 0.11\text{ cm}^{-1}$). 644 cm^{-1} 모드의 라만시프트 값은 식 (1)과 같이 ^{18}O

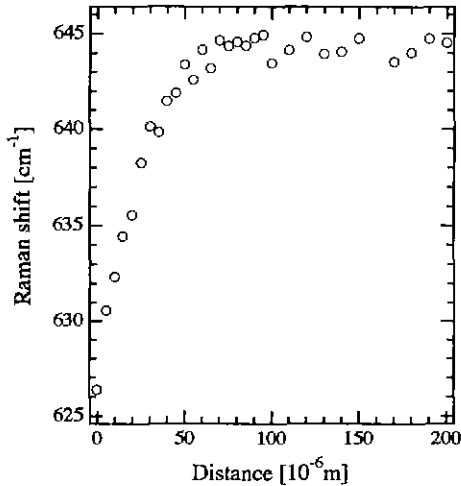


Fig. 3. Plot of the Raman shift of the ca. 644 cm⁻¹ Raman band of 2.8 mol% Y₂O₃-containing tetragonal ZrO₂ polycrystals vs. distance from the surface, which were measured after the exchange reaction at 735°C for 400 seconds.

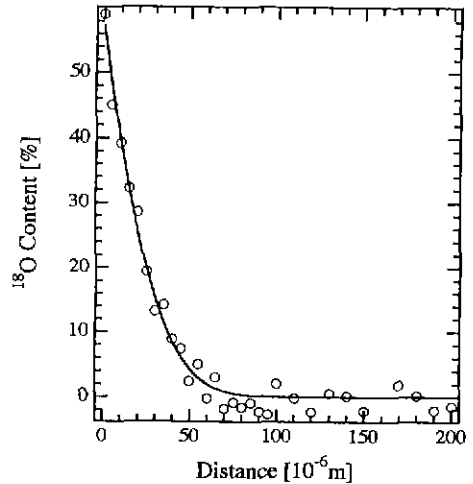


Fig. 4. Depth profile of the ¹⁸O concentration in 2.8 mol% Y₂O₃-containing tetragonal ZrO₂ polycrystals, which was measured after the exchange reaction at 735°C for 400 seconds. The solid line represents a curve fitted to equation (2) in the text.

합량에 일차적으로 비례함을 알 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{Raman shift}_{\text{sysz}}[\text{cm}^{-1}] = \\ (643.991 \pm 0.073) - (0.300 \pm 0.001) \times {}^{18}\text{O content}[\%] \end{aligned} \quad (1)$$

단, 여기서 순수한 ¹⁶O₂ 가스분위기에서 제작한 표준시료에 대해서는 ¹⁸O₂의 natural abundance(0.20%)를 고려하여 보정하였다. 따라서 산화물시료의 라만스펙트럼을 측정하면 식 (1)에 의하여 ¹⁸O 합량을 도출할 수 있다.

Fig. 3은 2.8 mol% Y₂O₃-containing tetragonal ZrO₂ 소결체시료를 735°C에서 400초 동안 교환반응시킨 후 측정된 644 cm⁻¹ 모드의 라만시프트를 표면으로부터의 거리에 대하여 plot한 것이다. Fig. 4는 Fig. 3의 plot를 식 (1)의 관계식을 이용하여 재 plot한 ¹⁸O 농도의 depth profile이다. 여기서 시료는 확산거리에 비해 충분히 두꺼우며 그 두께에 비해 시료의 직경은 충분히 크다고 가정하면, 또 시료표면에서의 교환속도는 시료표면에서의 농도와 표면에서 멀리 떨어진 곳의 농도와의 차이에 비례한다고 가정하면, 또 ¹⁶O₂, ¹⁸O₂ 혼합가스의 농도는 ¹⁶O, ¹⁸O 교환반응 도중 불변이라고 가정하면 표면으로부터 거리 x인 곳의 ¹⁸O 농도 C(x, t)와 표면으로부터 거리 x와의 사이에는 다음과 같은 관계식이 성립한다⁵⁾.

$$\frac{C(x, t)}{C_0} = \text{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \exp(hx + h^2Dt)$$

$$\text{erfc} \left\{ \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + h\sqrt{Dt} \right\} \quad (2)$$

where, $h = \frac{K}{D}$

$$\text{erfc}(Z) = 1 - \text{erf}(Z) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^Z \exp(-\eta^2) d\eta$$

Fig. 4의 결과는 D와 K를 변수로 위의 식에 비선형 최소자승법(nonlinear least squares method)으로 최적화시켰으며 이로부터 D와 K를 구할 수 있었다. 이 data point들의 fitting 결과는 Fig. 4에 실선으로 나타내었다. 시료부에서 레이저 beam의 직경은 2 μm보다 작았으므로 공간분해능의 정도는 ± 1 μm으로 간주하였다. 전체적인 실험결과의 해석과정에서 확산온도까지의 승온시간(상온에서 1500°C까지 약 30초) 등은 무시하였다. 2.8 mol% Y₂O₃-containing tetragonal ZrO₂ 소결체에 대하여는 700°C부터 947°C까지의 온도영역에서 7번의 diffusion run을 실행하였다.

Fig. 5는 이렇게 하여 얻어진 2.8 mol% Y₂O₃-containing tetragonal ZrO₂ 소결체에서의 산소추적자확산계수(□)와 표면교환계수(*)의 Arrhenius plot이다. 전보에서 라만분광법에 의한 분위기가스 monitoring에 의해 얻어진 2.8 mol% Y₂O₃-containing tetragonal ZrO₂ 소결체에서의

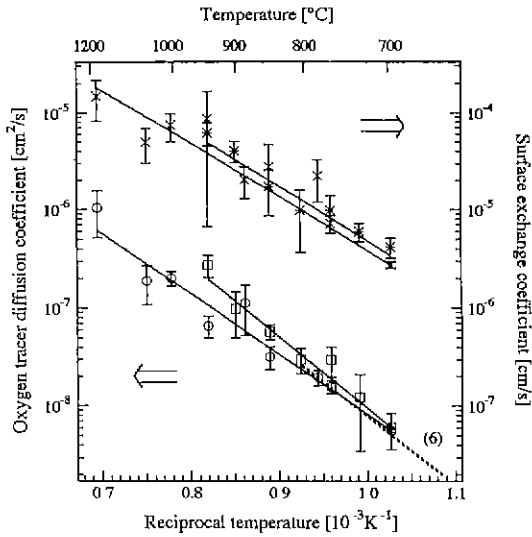


Fig. 5. Arrhenius plots of the oxygen tracer diffusion coefficients (\square) and the surface exchange coefficients ($*$) of 2.8 mol% Y_2O_3 -containing tetragonal ZrO_2 polycrystals obtained from the depth profile. The solid lines represent fitted straight lines. The results obtained from monitoring gas concentration⁴⁾ and the literature values⁶⁾ are also shown by symbols (\circ and \times) and a dotted line, respectively.

산소추적자확산계수(\circ)와 표면교환계수(\times)도 plot하였다.

depth profile로부터 얻어진 결과는 식 (3) 및 식 (4)와 같이 표현된다. 여기서 아래첨자 dp는 depth profile의 약이다.

$$D_{dp,YSZ} = 1.82 \left(\begin{matrix} +0.41 \\ -0.40 \end{matrix} \right) \times 10^{-1} \exp\{- (139.3 \pm 0.2) [KJ/mol]/RT\} [cm^2/sec] \quad (3)$$

$$K_{dp,YSZ} = 1.74 \left(\begin{matrix} +0.02 \\ -0.01 \end{matrix} \right) \times 10^0 \exp\{- (106.3 \pm 0.1) [KJ/mol]/RT\} [cm^2/sec] \quad (4)$$

라만분광법에 의한 분위기가스 monitoring 으로부터 얻어진 결과는 식 (5) 및 식 (6)과 같이 표현된다⁴⁾(700°C ~ 1165°C). 여기서 아래첨자 mg는 monitoring gas concentration의 약이다.

$$D_{mg,YSZ} = 1.14 \left(\begin{matrix} +0.05 \\ -0.04 \end{matrix} \right) \times 10^{-2} \exp\{- (117.5 \pm 0.4) [KJ/mol]/RT\} [cm^2/sec] \quad (5)$$

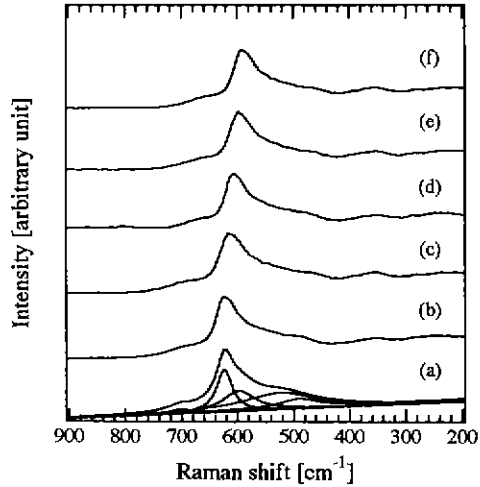


Fig. 6. Raman spectra of 8 mol% Y_2O_3 -containing cubic ZrO_2 polycrystals which have various ^{18}O content. (a) represents fitted curves for a Raman band at ca. 624 cm^{-1} . The ^{18}O content is (b) 0.20%, (c) 29.06%, (d) 48.32%, (e) 72.00%, and (f) 90.68%.

$$K_{mg,YSZ} = 1.18 \left(\begin{matrix} +0.05 \\ -0.04 \end{matrix} \right) \times 10^0 \exp\{- (104.9 \pm 1.0) [KJ/mol]/RT\} [cm^2/sec] \quad (6)$$

Ikuma 등에 의하여 보고된 산소추적자확산계수의 결과⁶⁾는 식 (7)과 같이 표현된다. 여기서 아래첨자 tg는 thermogravimetry의 약이다. 이 문헌치는 Fig.5에 점선으로 표시하였다.

$$D_{tg,YSZ} = 7.9 \times 10^{-2} \exp\{- 134 [KJ/mol]/RT\} [cm^2/sec] \quad (7)$$

본 실험에서 얻어진 산소추적자확산계수에 대한 활성화에너지는 전보에서 보고된 그것에 비해 약 1.2배 가량 큰 값을 갖는다. 이는 확산실험 중 승온 및 강온할 때 일어나는 원치 않는 교환반응에 기인하는 것으로 추정된다. 승온 및 강온속도는 모든 확산실험에서 일정하므로 교환반응시간이 짧을수록 이러한 영향은 증가하며 겉보기(apparent) 산소추적자확산계수는 커지게 된다. 400°C에서 1000°C까지 승온하는데 약 20초, 1000°C에서 400°C까지 강온하는데 약 30초 가량 걸리는데 비해 확산시간은 700°C에서 600초, 본 실험에서의 가장높은 온도인 947°C에서는 30초에 불과하였다. 모든 확산실험에서 온도-시간특성을 측정하지 않았기 때문에 이에 대한 보정은 불가능하였다. 하지만 이러한 현상이 무시될 수 있는 저온영역, 즉 확산시간이 긴 영역에서의 결과는

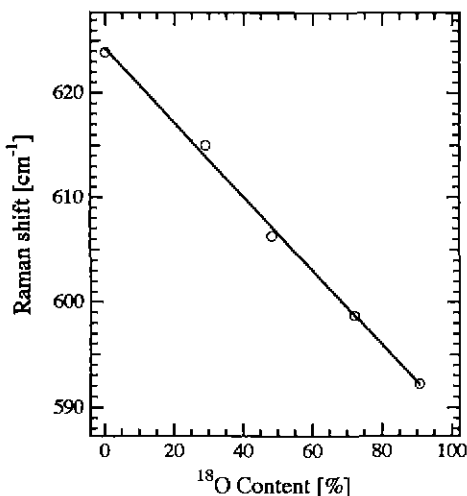


Fig. 7. Plot of the Raman shift of the ca. 624 cm⁻¹ Raman band of 8 mol% Y₂O₃-containing cubic ZrO₂ polycrystals vs. ¹⁸O content. The solid line represents a fitted straight line.

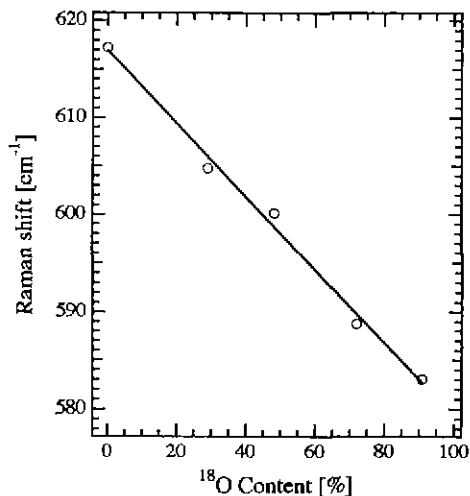


Fig. 9. Plot of the Raman shift of the ca. 617 cm⁻¹ Raman band of 10 mol% Y₂O₃-containing cubic ZrO₂ single crystals vs. ¹⁸O content. The solid line represents a fitted straight line.

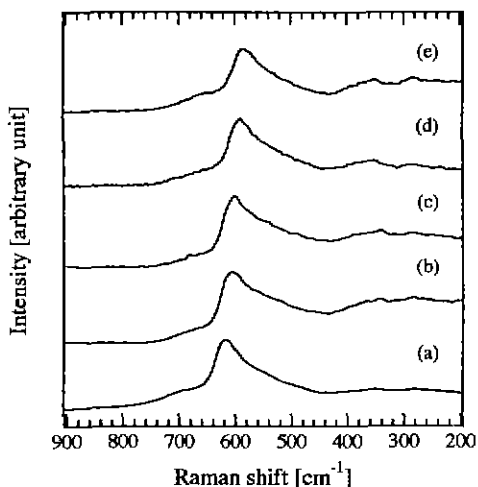


Fig. 8. Raman spectra of 10 mol% Y₂O₃-containing cubic ZrO₂ single crystals which have various ¹⁸O content. The ¹⁸O content is (a) 0.20%, (b) 29.06%, (c) 48.32%, (d) 72.00%, and (e) 90.68%.

전보에서 보고된 결과와 오차범위내에서 일치되고 있다.

이와 같은 실험을 8 mol% Y₂O₃-containing cubic ZrO₂ 소결체 및 10 mol% Y₂O₃-containing cubic ZrO₂ 단결정 (a축 방향)에 대하여도 행하였다. 표준시료의 라만스펙트럼으로부터 2.8 mol% Y₂O₃-containing tetragonal ZrO₂ 소결체와 마찬가지로 산소원자가 관여하는 진동에 유래

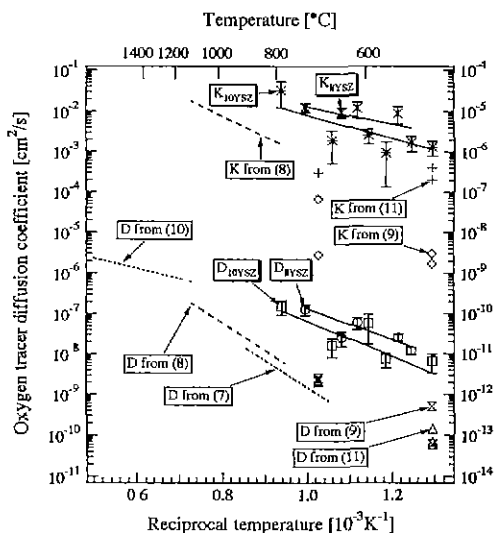


Fig. 10. Arrhenius plots of the oxygen tracer diffusion coefficients (○, □) and the surface exchange coefficients (×, *) of 8 mol% Y₂O₃-containing cubic ZrO₂ polycrystals and 10 mol% Y₂O₃-containing cubic ZrO₂ single crystals obtained from the depth profile. The solid lines represent fitted straight lines. The literature values⁷⁻¹¹⁾ are also shown by dotted lines and symbols (⊗, ◇, △, +).

하는 라만밴드의 라만시프트는 ¹⁸O 함량에 일차적으로 비례하는 것을 알 수 있다(Fig. 6~Fig. 9). 8 mol% Y₂O₃-

containing cubic ZrO₂ 소결체 및 10 mol% Y₂O₃-containing cubic ZrO₂ 단결정(a축 방향)에서의 라만시프트와 ¹⁸O 함량과의 관계는 각각 식 (8) 및 식 (9)와 같이 표현된다.

$$\text{Raman shift}_{8\text{YSZ}}[\text{cm}^{-1}] = (624.233 \pm 0.089) - (0.354 \pm 0.002) \times {}^{18}\text{O content}[\%] \quad (8)$$

$$\text{Raman shift}_{10\text{YSZ}}[\text{cm}^{-1}] = (616.834 \pm 0.089) - (0.378 \pm 0.002) \times {}^{18}\text{O content}[\%] \quad (9)$$

8 mol% Y₂O₃-containing cubic ZrO₂ 소결체에 대하여는 530°C 부터 730°C 까지의 온도 영역에서, 10 mol% Y₂O₃-containing cubic ZrO₂ 단결정에 대하여는 500°C 부터 790°C 까지의 온도영역에서 각각 5번의 diffusion run을 실행하였다. Fig. 10은 이렇게 하여 얻어진 8 mol% Y₂O₃-containing cubic ZrO₂ 소결체에서의 산소추적자확산계수(○)와 표면교환계수(×) 및 10 mol% Y₂O₃-containing cubic ZrO₂ 단결정에서의 산소추적자확산계수(□)와 표면교환계수(*)의 Arrhenius plot이다. 이 결과는 식 (10)~식 (13)과 같이 표현된다.

$$D_{\text{dp},8\text{YSZ}} = 1.25 \left(\begin{matrix} +0.30 \\ -0.24 \end{matrix} \right) \times 10^{-3} \exp\left\{ -\frac{(75.8 \pm 1.5)}{[\text{KJ/mol}]/\text{RT}} \right\} [\text{cm}^2/\text{sec}] \quad (10)$$

$$K_{\text{dp},8\text{YSZ}} = 1.84 \left(\begin{matrix} +0.61 \\ -0.46 \end{matrix} \right) \times 10^{-3} \exp\left\{ -\frac{(41.2 \pm 2.3)}{[\text{KJ/mol}]/\text{RT}} \right\} [\text{cm}^2/\text{sec}] \quad (11)$$

$$D_{\text{dp},10\text{YSZ}} = 1.78 \left(\begin{matrix} +0.86 \\ -0.58 \end{matrix} \right) \times 10^{-3} \exp\left\{ -\frac{(84.8 \pm 3.0)}{[\text{KJ/mol}]/\text{RT}} \right\} [\text{cm}^2/\text{sec}] \quad (12)$$

$$K_{\text{dp},10\text{YSZ}} = 6.50 \left(\begin{matrix} +6.09 \\ -3.14 \end{matrix} \right) \times 10^{-3} \exp\left\{ -\frac{(55.5 \pm 4.6)}{[\text{KJ/mol}]/\text{RT}} \right\} [\text{cm}^2/\text{sec}] \quad (13)$$

몇몇 Y₂O₃- 및 CaO-containing cubic ZrO₂에 대한 문헌치⁷⁻¹¹도 점선 및 기호(×, ◇, △, +)로 표시하였다.

여기서 주목할 점은 8 mol% Y₂O₃-containing cubic ZrO₂ 소결체에 대한 산소추적자확산계수와 10 mol% Y₂O₃-containing cubic ZrO₂ 단결정에 대한 산소추적자확산계수의 결과에 현저한 차이가 없다는 것이다. Baumard 등은 8 mol% Y₂O₃-containing cubic ZrO₂의 이온전도도와 그에 대한 활성화에너지는 10 mol% Y₂O₃-containing cubic ZrO₂의 그것들과 거의 같은 값을 갖는다고 보고하였다¹². 본 실험이 행하여진 온도와 산소분압에서

Y₂O₃-containing cubic ZrO₂의 charge carrier는 산소이온이므로¹³ 산소이온의 추적자확산계수는 Nernst-Einstein equation에 의해 이온전기전도도에 비례한다. 그러므로 8 mol% Y₂O₃-containing cubic ZrO₂에서의 산소추적자확산계수와 10 mol% Y₂O₃-containing cubic ZrO₂에서의 그것은 거의 같은 값을 가질 것이다.

만약 8 mol% Y₂O₃-containing cubic ZrO₂ 소결체에서 무시할 수 없을 정도의 high diffusivity path diffusion이 일어났다면 8 mol% Y₂O₃-containing cubic ZrO₂ 소결체에서의 산소추적자확산계수는 10 mol% Y₂O₃-containing cubic ZrO₂ 단결정에서의 그것보다 현저히 큰 값을 가져야 한다. 이 두 화합물에서의 산소추적자확산계수의 결과에 큰 차이가 없다는 사실로부터 Y₂O₃-containing cubic ZrO₂계에서는 high diffusivity path diffusion이 현저하지 않다고 할 수 있다.

이와 같이 ¹⁶O-¹⁸O 교환반응이 끝난 산화물에서의 ¹⁸O 농도 depth profile을 라만분광법으로 측정함에 의해 산소추적자확산계수를 결정하는 방법은 다른 방법에서는 예를 볼 수 없는 독특한 장점을 갖고 있다. 다른 방법들은 화합물을 구성하는 이온의 질량에 관한 정보만을 제공하는 반면에 라만분광법은 구성이온의 질량에 관한 정보뿐만 아니라 원자의 배열에 관한 정보도 제공한다. 라만분광법은 구성이온의 진동에 유래하기 때문에 원자들의 단거리질서에 매우 민감하다. 따라서 산화물시료의 상(phase)에 관한 강력한 정보를 제공한다. 본 실험에서는 ¹⁶O-¹⁸O 교환반응 도중에 산화물시료의 상전이가 일어났다는 증거는 볼 수 없었다.

본 실험에서는 이 방법으로 10⁻⁹ cm²/sec~10⁻⁶ cm²/sec 영역의 산소추적자확산계수를 결정하였지만 Raman microprobe의 공간분해능을 높임으로써 더 작은 산소추적자확산계수도 결정할 수 있다. 공간분해능은 laser beam을 focusing함으로써 쉽게 1 μm까지 높일 수 있다. 이 경우 신뢰성있는 fitting을 위해 최소한 10개의 data points가 필요하다고 하면 diffusion depth는 10 μm 이상이어야 한다. 확산거리 x는 √(Dt)에 비례한다고 근사할 수 있으므로 10⁻¹¹ cm²/sec의 산소추적자확산계수와 24시간의 확산시간은 10 μm의 diffusion depth에 상당한다. 10⁻¹¹ cm²/sec 이상의 산소추적자확산계수를 보다 더 높은 정도로 측정할 수 있다는 것은 명백하다.

4. 결 론

시료와 분위기가스간에 ¹⁶O-¹⁸O 교환반응이 끝난 후 시료를 이등분하여 5 μm의 공간분해능으로 단면의 라

만스펙트럼을 측정함에 의하여 ^{18}O 의 depth profile을 구할 수 있었다. 이러한 방법을 통해 얻어진 산소추적자확산계수는 2.8 mol% Y_2O_3 -containing tetragonal ZrO_2 소결체, 8 mol% Y_2O_3 -containing cubic ZrO_2 소결체, 10 mol% Y_2O_3 -containing cubic ZrO_2 단결정(a축 방향)에서 다음과 같은 값을 가졌다.

$$D_{\text{dp},\text{YSZ}} = 1.82 \left(\begin{matrix} +0.41 \\ -0.40 \end{matrix} \right) \times 10^{-1} \exp\{-(139.3 \pm 0.2) \text{ [KJ/mol]}/\text{RT}\} \text{ [cm}^2/\text{sec]} \text{ at } 700^\circ\text{C} \sim 947^\circ\text{C}$$

$$D_{\text{dp},\text{YSZ}} = 1.25 \left(\begin{matrix} +0.30 \\ -0.24 \end{matrix} \right) \times 10^{-3} \exp\{-(75.8 \pm 1.5) \text{ [KJ/mol]}/\text{RT}\} \text{ [cm}^2/\text{sec]} \text{ at } 530^\circ\text{C} \sim 730^\circ\text{C}$$

$$D_{\text{dp},10\text{YSZ}/\text{ts}} = 1.78 \left(\begin{matrix} +0.41 \\ -0.40 \end{matrix} \right) \times 10^{-3} \exp\{-(84.8 \pm 3.0) \text{ [KJ/mol]}/\text{RT}\} \text{ [cm}^2/\text{sec]} \text{ at } 500^\circ\text{C} \sim 790^\circ\text{C}$$

이 방법으로 현실적으로 측정할 수 있는 산소추적자확산계수의 하한은 약 $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이다.

REFERENCES

1. 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.
2. R. Freer, "Bibliography, Self-Diffusion and Impurity Diffusion in Oxides," *J Mater. Sci.*, **15**, 803-824 (1980).
3. H. Hamaguchi and T. Hirakawa, *Raman Spectroscopy*, Gakkai Shuppan Center, Tokyo (1988).
4. 김병국, 하마구찌 히로오, 박순자 "산화물에서의 산소 추적자확산계수를 결정하는 새로운 방법의 개발 I - 라만분광법에 의한 분위기가스 중의 시간에 따른 $^{18}\text{O}_2$

- 농도변화 측정-," 한국요업학회지, **31(11)**, 1369-1377 (1994).
5. J. Crank, *Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, Oxford (1956).
6. Y. Ikuma, Y. Tsubaki, and T. Masaki, "Oxygen Diffusion in Y_2O_3 -containing Tetragonal Zirconia Polycrystals with Different Grain Sizes," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99(1)**, 101-103 (1991).
7. W.D. Kingery, J. Pappis, M.E. Doty, and D.C. Hill, "Oxygen Ion Mobility in Cubic $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$," *J. Am Ceram Soc.*, **42(8)**, 393-398 (1959).
8. L.A. Simpson and R.E. Carter, "Oxygen Exchange and Diffusion in Calcia-Stabilized Zirconia," *J. Amer. Ceram. Soc.*, **49(3)**, 139-144 (1966).
9. D.S. Tannhauser, J.A. Kilner, and B.C.H. Steele, "The Determination of the Oxygen Self-Diffusion and Gas-Solid Exchange Coefficients for Stabilized Zirconia by SIMS," *Nucl. Instr Methods in Phys Res.*, **218(1-3)**, 504-508 (1983).
10. Y. Oishi and K. Ando, "Oxygen Self-Diffusion in Cubic ZrO_2 Solid Solutions," pp. 189-202 in *Transport in Nonstoichiometric Compounds*, Edited by G. Simkovich and V.S. Stubican, Plenum Press (1985).
11. B.C.H. Steele, J.A. Kilner, P.F. Dennis, A.E. McHale, M. Van Hemert, and A.J. Burggarf, "A Study of Anion Transport in Bismuth Based Oxide Systems by Electrical Conductivity and Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS)," *Solid State Ionics*, **18/19(2)**, 1038-1044 (1986).
12. J.F. Baumard and P. Abelard, "Defect Structure and Transport Properties of ZrO_2 -Based Solid Electrolytes," pp. 555-571 in *Advances in Ceramics*, Vol. 12, Edited by N. Claussen, M. Rühle, and A.H. Heuer, American Ceramic Society, Columbus, OH (1984).
13. C. Pascual, J.R. Jurado, and P. Duran, "Electrical Behaviour of Doped-Yttria Stabilized Zirconia Ceramic Materials," *J. Mater. Sci.*, **18(5)**, 1315-1322 (1983).