TiO₂ 아나타제에 대한 고압 상변이 연구

Phase Transition Studies on TiO₂ anatase under High Pressure

황 길 찬(Gil Chan Hwang) · 김 영 호(Young-Ho Kim)*

경상대학교 지구환경과학과 및 기초과학연구소
(Department of Earth and Environmental Sciences and Research Institute of Natural Science,
Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea)

요약 : TiO₂의 동질이상체 중 하나인 아나타제는 고압 하에서 결정의 크기와 모양에 따라 다른 상변이 경로를 보이는 것으로 알려져 있다. 본 실험에 이용된 아나타제 분말시료는 15~25 nm 정도 크기의 입자로 구성되어 있으며, 고압라만분광분석 결과와 고압 X-선회절실험결과 분석을 종합하면 20 GPa 이상의 압력에서 비정질로 상변이하는 것으로 관찰되었다. 상온에서 압력의 영향으로 상변이한 비정질 구조는 압력을 제거하여도 출발 결정구조로 회귀하지 않는 것으로 밝혀졌다. 이 결과는 베델레이트로 상변이하는 이전의 결과와 상치되며, 출발시료 구성입자의 분급상태가 입자의 불안정성에 영향을 끼쳐 최종적으로 비정질화에 기여한 것으로 판단된다.

주요어 : 아나타제, 상변이, 비정질, 라만분광, X-선 회절

ABSTRACT : Anatase, one of the TiO₂ polymorphs, is known to show different phase transition paths depending on its crystalline and shape. Particle size of 15~25 nm anatase has been subjected to high-pressure Raman spectroscopy and X-ray diffraction studies using a diamond anvil cell. We observe that the starting sample transforms to an amorphous phase above approx. 20 GPa, which is retained upon pressure release to ambient condition. This is in contrast to previously established transition to baddeleyite phase and we suspect difference in the particle distribution state trigger phase instability of nanoparticles and hence amorphization.

Key words : anatase, phase transition, amorphous, Raman spectroscopy, X-ray diffraction

서 론

루틸은 티타늄(Ti)이 6개의 산소(O)에 의해 둘러싸여 있는 8면체로써, 이러한 구조는 SiO₂의 고온-고압결정상인 스티쇼바이트(stishovite)와 지구에 가장 많이 존재하고 있는 광물인 규산염 페로프스카이트(silicate perovskite)의 기본구성 요소이다. 이러한 이유로 루틸을 포함하여 루틸 구조를 갖는 많은

구조유사체 물질에 대해 다양한 실험방법에 의한 연구가 시행되었다(Kingma *et al.*, 1995; Liu *et al.*, 1997; Ono *et al.*, 2002). 루틸 및 유사결정구조 물질은 온도, 압력 또는 온도/압력의 영향에 대해 대개의 경우 결정구조가 보다 조밀하면서 밀도가 증가하는 구조로 상변이하는 것으로 밝혀졌다(Gerward and Olsen, 1997; Swamy *et al.*, 2006b). 이에 반해 포트랜다이트-Ca(OH)₂의 경우 8면체 구조로는 처음으로 비정질구조로 상변이하는 것이 밝혀졌다(Kruger *et al.*, 1989).

*교신저자: yhkim@gnu.ac.kr

TiO₂성분의 동질이상체는 일반적으로 루틸(rutile), 아나타제(anatase), 브루카이트(brookite)이다. 대개의 경우 TiO₂는 거의 모두 루틸구조로 존재하고 있으며, 아나타제는 915℃ 이상 가열하면 루틸로 상변이를 한다. 루틸과 아나타제의 물리적 특성은 여러 면에서 매우 유사하게 나타나고 있는데, 단지 정벽과 벽개면에 차이가 있을 뿐이다. 아나타제와 루틸의 대칭요소는 (4/m2/m2/m)이다.

전통적으로 TiO₂는 플라스틱 제조, 코팅재료, 잉크재료, 흰색을 내는 안료로 이용되어 왔으며, 최근 나노(nano) 크기의 TiO₂ 물질에 대한 관심이 높아지면서 TiO₂가 보여주는 다양한 전자 및 광학적인 특성 등에 대한 연구가 확대되고 있다. 특히 광화학촉매(photocatalysis), 태양광전기-화학전지(photo-electro-chemical solar cell), antimicrobial coating 제(의료기기, 음식표면처리제, 에어컨 필터, 위생기기의 표면처리제 등), 광전자 공학기기(opto-electronic devices), 화학감지기(chemical sensor), 초박막 축전기 유전체(dielectric material of ultrathin thin-film capacitor)로 이용하기 위한 나노 크기 TiO₂에 대한 물질과학적인 연구가 집중적으로 시행되고 있다(예: Barborini *et al.*, 2002; Burda *et al.*, 2003).

입자의 평균 크기가 ~9 nm 정도되는 아나타제는 ~24 GPa에서 비정질로 상변이하며, 마이크로미터(μm) 크기에서는 2.6~4.5 GPa 사이에서 사방정계에 속하는 α-PbO₂구조(Pbcn)로 상변이하는 것으로 알려져 있다(Wang and Saxena, 2001). 입자의 크기가 10 nm 이하인 경우 20~24 GPa 범위 압력에서 비결정질상으로, 12~50 nm 크기인 경우에는 12~20 GPa에서 배텔레이트(baddeleyite) 구조로, 50 nm 이상의 입자는 5 GPa에서 α-PbO₂구조로 상변이하는 것으로 발표하였다(Swamy *et al.*, 2005; Swamy *et al.*, 2006a). Sekiya *et al.* (2001)은 약 100 μm 크기의 아나타제 단결정이 4.3 GPa에서 α-PbO₂구조(TiO₂-II)로 상변이하는 것으로 보고하였다(표 2 참조). 이것은 일반적으로 루틸의 α-PbO₂ 고압 상변이 경로와 유사하다(Mitra, 2004). 또한 아나타제 나노입자는 압력에 대해 결정의 모양에 따라 서로 다른 상변이 경로를 보이고 있다(Park *et al.*, 2008).

본 연구는 동일한 TiO₂ 아나타제 시료에 대해 라만분광법(Raman spectroscopy, RS)과 X-선회절 방법(X-ray diffraction, XRD)을 적용하여 압력의 증가에 따른 상변이 계통을 비교분석하는데, 목표

를 두었다. 모든 실험은 다이아몬드 앤빌 기기(diamond anvil cell, DAC)를 이용하였으며 상온에서 시행하였다. RS를 이용하면 시료를 비파괴 상태에서 연구할 수 있으며, 측정 시간이 빠르고, 미세한 변화를 매우 정확하게 감지할 수 있다(Gillet *et al.*, 1998). 이렇게 감지된 결과는 XRD실험을 통하여 재확인하며, 또한 변화된 결정구조 등에 대한 추가 정밀화(refinement)를 할 수 있다. 이러한 특징 때문에 XRD나 RS에 의한 많은 연구가 동시에 시행되고 있다.

실험 방법

시료

TiO₂ 아나타제는 캐나다 The University of Western Ontario (UWO)의 지구과학과에서 구입하여 소장하고 있던 시료를 이용하였다. 이 시료는 라만분광기기를 이용하여 미리 고압실험을 실시한 다음, 경상대학교 지구환경과학과에 설치되어 있는 D5005 (Simens/Bruker-axs) X-선 회절분석기를 이용하여 15~120°/2θ, 0.02°/2θ, 40 kV/35 mA 조건에서 정성분석을 실시하여 결정구조를 확인하였다(그림 1).

입자 크기에 대한 TEM 관찰은 JEOL사의 JEM-2010 모델을 이용하였다. 전자빔을 입자시료의 가장자리에 조사하여 형광판 위에 2차원의 이미지를 얻었는데, 이렇게 한 이유는 입자가 쌓여있는 중앙부위는 입자가 중첩되어 정확한 크기 측정이 어렵기 때문이었다. 전자빔이 시료와 반응하여 생성한 회절점을 분석하여 아나타제 입자의 형태를 관찰하였다(그림 2).

고압라만분광

라만분광(Raman spectroscopy, RS) 고압실험은 UWO에 설치된 시스템을 이용하였다. RS기기 구성은 Acton spectra pro 2500i (Princeton Instruments), 레이저는 파장이 514.532 nm인 Innova 90 Coherent green 레이저, 검출기는 CCD (Acton Spec-10)로 되어 있다. UWO에 설치되어 있는 RS 분석기는 35 kV에서 발생한 레이저 빔을 광학거울을 조합하여 불필요한 파장을 정리하고, 빔의 크기를 지름이 5 μm가 되도록 조정(collimation)한 것이다. 상온에서 대칭 다이아몬드 앤빌 기기(symmetrical diamond anvil cell, SDAC)를 이용하여 고

압실험을 실시하였다. SDAC를 이용한 연구방법과 결과 등은 이미 발표된 논문에서 찾아볼 수 있다 (Shieh *et al.*, 2000; 김영호 외, 2009). 그러나 RS 분석과 고압 XRD분석에 이용되는 고압기기의 공학적인 제원은 동일하지만 다이아몬드 앤빌에서는 차이가 있다. 고압에서 RS분석을 하기 위해서는 다이아몬드와 시료의 RS피크 사이의 상관관계가 매우 중요하다: 다이아몬드 자체의 background (F)와 다이아몬드의 RS 피크 강도(R)에서, F/R은 0.6 이하이어야 한다. 따라서 RS용 다이아몬드는 특정 파장의 투과파에 대해 발생하는 복굴절이나 형광이 매우 낮아 불순물인 질소가 거의 감지되지 않는 (즉, 1 ppm 이하) Type IIa를 사용해야 한다.

시료방으로 이용한 개스킷은 T301 스테인리스 스틸로, 두께가 0.25 mm이며, 천공한 직경은 150 μm 이었다. 미세분말인 TiO₂ 아나타제를 시료방에 넣은 다음, 시료방에 메탄올과 에탄올을 4:1 (ME 4:1)의 비율로 혼합한 액체를 주입하여 시료방 안이 정압상태가 유지되도록 하였다. 빔의 크기(즉, 5 μm)가 작기 때문에 극소량의 아나타제 분말을 장착하였으며, 직경이 약 20 μm 정도 되는 구형의 루비를 시료방 가운데에 넣어 가압에 따른 압력 값을 루비형광법(ruby fluorescence method)을 이용하여 결정하였다(Bell *et al.*, 1986; Mao *et al.*, 1986).

고압 X-선 회절

고압 XRD 실험은 포항가속기연구소(Pohang Light Source, PLS)의 빔라인-5A (BL-5A)에서 시행하였다. BL-5A에서는 위글러(Wiggler)가 삽입되어 있어 고광도의 방사광을 얻을 수 있다. 고압실험에 이용한 기기는 SDAC로, 앤빌의 큐릿 직경은 400 μm 이었다. RS분석에 비해 XRD용 다이아몬드는 강력한 방사광에 의해 투과가 되므로 복굴절이나 형광은 문제가 되지 않기 때문에 천연에서 산출되는 보석용 다이아몬드의 거의 대부분을 차지하고 있는 Type I을 사용하였다. BL-5A에서 사용하는 X-선의 파장은 0.619992 Å이고, 에너지는 20 keV이다. 입사하는 X-선은 직경이 50 μm 인 콜리메이터(collimator)를 이용하여 크기를 줄여 TiO₂ 아나타제 분말과 회절 하도록 하였으며, 회절된 X-선은 이미지 플레이트(Image Plate, IP), Mar345를 이용하여 검출하였다.

시료방은 RS실험과 동일하였으나 천공한 직경은 200 μm 이었다. 동일한 ME 4:1유체와 함께 시

Fig. 1. X-ray diffraction pattern with Miller indices of the starting anatase powder sample at ambient conditions. Grain size of the powder was calculated based on this pattern.

료는 RS와 다르게 매우 촘촘하게 시료방을 매우도록 하였다. SDAC와 X-선 및 검출기 배열은 각분산회절법(angular dispersive X-ray diffraction technique, ADXRD)을 이용하였다. SDAC 안에 장착된 시료와 IP까지 거리는 시료의 d-값을 계산하는데 매우 중요하므로, 표준물질인 란타나이드 보론 6 (LaB₆) 분말의 회절선을 이용하여 시료방과 검출기 사이의 거리를 측정하였다. d-값 계산을 하기 위해 FIT2D S/W를 이용하였다. 압력측정방법은 RS 실험과 동일하였다.

결과 및 토의

시료분석

TiO₂ 분말의 X-선 회절분석(Cu-K α) 결과, (101) 주회절선과 함께 (104), (200), (105+211), (204), (220), (215), (224), (305) 등이 관찰되었으며 순수한 아나타제인 것으로 확인되었다. 아나타제는 공간군 I4₁/a (141)인 정방정계에 속하며, Ti를 중심으로 하여 8면체로 구성되어 있으며 모든 8면체는 능을 공유하고 있다(ICSD #96946; Wagemaker *et al.*, 2003). 그림 1에 표시된 회절피크를 이용하여 계산한 출발시료의 격자상수값은 다음과 같다: $a = 3.7967(3)$ Å, $c = 9.4951(8)$ Å, $V = 136.87(2)$ Å³. 이 값은 원산지가 파키스탄인 천연산 TiO₂ 단결정 X-선회절실험 결과인, $a = 3.799(2)$ Å, $c = 9.539(6)$ Å, $V = 137.67(5)$ Å³와 잘 일치하고 있다(PRUFF

Fig. 2. TEM image of the starting anatase grains. JEM-2010 of JEOL was applied. This picture was magnified by 100,000 times.

ID: R060277.3; Downs *et al.*, 1993).

분말시료의 입자형태 및 크기를 측정하기 위해 시행한 XRD와 TEM 관찰 결과는 다음과 같다: XRD 패턴(그림 1)을 이용하여 합성 아나타제 분말의 평균 입자크기는 약 17.5 (± 1.4) nm로 결정되었다(황길찬과 최진범, 2008). 계산에 이용한 식은 $\epsilon_i = \frac{1.04\lambda}{(B_i - b)\cos\theta}$, 여기서 ϵ 는 평균결정질입자의 두께, B는 관찰된 피크의 폭, b는 기기의 피크 폭이다(Klug and Alexander, 1974). TEM 분석결과(그림 2), 아나타제 시료의 크기는 20 nm 보다 작은 세립부터 조립의 입자까지 크기가 다양하지만 대체적인 입자의 직경은 15~25 nm 내외로 볼 수 있다. 이러한 결과는 X-선에 의해 결정된 크기와 크게 벗어나지 않음을 알 수 있다.

리트펠트 구조분석은 Fullprof (v2009)를 이용하였다(그림 1). 분석결과 $R_p(\%) = 11.7$, $R_{wp}(\%) = 14.6$, $R_{exp}(\%) = 11.67$, $RB(\%) = 4.66$, $S = 1.2$, $\chi^2 = 1.57$ 이다. 이러한 자료를 바탕으로 해석한 원자 자리는 표 2에 나타나 있다.

고압 라만분광분석

고압 라만분광 실험은 0.0 GPa부터 최고 30.5 GPa 까지 가압한 후, 다시 0.0 GPa로 감압하였다(그림 3). 출발시료에서는 149.3, 201.7, 393.7, 511.3, 632.0 cm^{-1} 에서 5개의 분광선이 관찰되었는데, 201.7 cm^{-1} 에 나타나는 약한 분광선의 경우 시료 이외에 다른 요인, 즉 다이아몬드 자체로부터 기인한 것으로 판단된다. 이 분광선 이외에 스펙트럼의 파수(wave

Fig. 3. A series of high pressure Raman spectroscopic patterns of the anatase. Highest pressure reached was 30.5 GPa, and unloaded quickly to ambient pressure.

number)는 이미 발표된 결과와 일치함을 알 수 있다(PRUFF ID: R060277.3). 압력을 11.8 GPa로 올렸을 경우 138.4, 423.4, 542.1, 684.2 cm^{-1} 에서 4개의 분광선이 관찰되며, 이 분광선은 압력이 증가할수록 강도가 감소하면서 25.0 GPa 이상에서는 비정질로 상변이한 것을 확인할 수 있다. 이후 압력을 제거하였을 경우 다시 결정질로 부분적으로 가역반응을 보이고 있으나 이러한 분광선은 매우 약하게 나타나고 있다(그림 3). 이러한 상변이 계통은 Wang and Saxena (2001)의 비정질화가 시작되는 압력 24 GPa와 거의 일치하며, 압력을 제거하면 고압의 비정질 형태가 유지하는 것과 유사하다. 그러나 이번 압축실험에서 압력을 제거하였을 경우, 즉 0.0 GPa에서 데이터 수집시간을 늘려 측정한 결과, 160.1, 322.1, 407.2, 517.9, 637.2, 767.9 cm^{-1} 에서 분광선이 관찰되었다(그림 4). 이러한 파수의 존재는 입자의 크기가 3~5 nm인 아나타제의 경우 압력에 의해 비정질구조로 상변이한 다음 압력을 제거하여 관찰한 분광선의 결과와 유사성을 보이고 있다(Swamy *et al.*, 2006a 그림 3(b)). 이러한 분광선의 변화는 압력에 대한 반응에 의해 생성된 비정질 아나타제 내부에서 잔존하는 구조의 변형에 의한 것으로 볼 수 있다. Swamy *et al.* (2006a)은 이러한 현상을 비정질 TiO_2 를 생성한 졸-겔 스펙트럼과는 다르며 구조적으로 부르카이트나 또는 아나타제와 관련이 있을 것으로 해석하고 있다. 이러한 이유는 입자의 크기가 너무 작아서 유래한 것으로 보기 때문이다. 이러한 분광선 만으로는 정확한 구조를 파악하기는 매우 어려우며 단지 압력을 가하기 이전의 구조와는 동일하지

Fig. 4. Raman spectroscopic pattern unloaded to ambient pressure.

않은 다른 구조인 것은 확실하다. 본 실험에서 이러한 분광선은 입자의 크기가 줄-겔 상태보다 매우 크고 분급이 균질하지 않은 시료의 분포상태에서 유래한 것으로 판단할 수 있다.

고압 X-선 회절분석

출발시료에 압력을 가하게 되면 회절 피크의 크기와 위치가 변동하는데, 비정질로 상변이하는 물질의 경우 회절선이 뚜렷하며 압력에 대한 체적탄성률이 높은 물질을 소량 첨가하면 이러한 변화를 감지하기가 용이하다. 따라서 SDAC 시료방에 극소량의 LaB₆ 분말을 이러한 목적으로 이용하였다. 그림 5에서, (101) 피크는 21.3 GPa 이상에서는 완전히 사라지며, (104) 역시 그렇다. 단지 24.8 GPa에서 (200) 피크가 상존하는 것 같이 보이지만 이 위치에서는 (200) 피크는 사라지면서 시료방을

만들기 위해 이용한 개스킷 물질로부터 회절한 것으로 판단된다. (104) 피크와 (200) 피크 사이, $2\theta = 16.3^\circ$ (즉 $d = 2.187 \text{ \AA}$)에 새로운 피크가 14.8 GPa에서 생겨 계속하여 유지되고 있으나 시료자체나 변화감지용 물질로부터 회절된 것이 아닌 것으로 현재로는 해석이 불명하다. (105+211) 피크와 (204) 피크 역시 20 GPa 이상에서는 회절강도가 점점 약해지거나 사라지는 것을 볼 수 있다. 24.8 GPa에서 관찰되는 회절 피크는 LaB₆와 개스킷으로 판단된다. 최고 압력에서 압력을 제거하여 상압 상태로 한 다음 얻은 X-선회절 패턴은 24.8 GPa에서 얻은 패턴과 유사하다. TiO₂-아나타제의 입자크기에 의한 본 연구결과와 기존의 연구결과가 표 1에 정리되어 있다.

비정질 상변이

상변이 연구에서 한 가지 고려해야할 사항은 비정질로 상변이한 다음 다시 초기 결정구조로 돌아오는 데는 압력의 거동에 대한 격자구성 요소의 적응시간과 관련이 있다. 더 높은 압력에서 오랜 시간 동안 회절을 시킨다면 이와 같은 현상을 확인해 줄 수 있을 것으로 판단된다. 압력만이 아닌 온도 영향을 더해 준다면 보다 확실한 상변이 계통을 확인할 수 있다.

결정질 물질이 비정질 물질로 압력이나 온도 또는 압력-온도 모두의 영향에 의해 준안정 상태로 상변이 하는 것은 안정된 결정질 구조로 성장하기 위해 핵생성 및 성장과정(nucleation and growth process)을 방해할 만큼 충분한 조건이 형성되어 있지 못하기 때문이다(Sharma and Sikka, 1996). 즉, 비정질화 작용이란 결정이 고밀도를 갖고 있으

Table 1. Phase Transition Sequences with Pressures According to the Particle Size of the Starting Anatase, TiO₂

Particle size	Pressure	Phases	References
~9 nm	~24 GPa	α -PbO ₂ (orthorhombic, Pbcn)	Wang and Saxena (2001)
< 10 nm	20~24 GPa	amorphous	
12~50 nm	12~20 GPa	baddeleyite	Swamy <i>et al.</i> , (2006a, b)
> 50 nm	5 GPa	α -PbO ₂	
~100 μ m	4.3 GPa	α -PbO ₂ (TiO ₂ -II)	Sekiya <i>et al.</i> , (2001)
17.5 nm	~20~30.5 GPa	amorphous	this study

Table 2. Atomic Positions of Anatase, TiO₂ by Rietveld Refinement

Atom	x	y	z*	Occ	site
Ti	0	0.25	0.375	0.5	4a
O	0	0.25	0.1641(3)	1.0	8e

* number in parenthesis is error.

며 안정된 격자구조 배열로 되려 하는 것을 열역학적 조건이 충족을 시켜주지 못한 결과이다. 압력에 의해 야기된 비정질화 작용은 4면체 구조(tetrahedral structure) 고체물질(SiO₂, H₂O 및 Si)에서 시행된 실험결과에서 확인할 수 있으며(Sharma and Sikka, 1996), 8면체 구조인 물질의 경우 portlandite (Kruger *et al.*, 1989)가 처음으로 보고된 후, Mg(OH)₂-brucite type(Meade and Jeanloz, 1990)과 Co(OH)₂에 대한 결과(Shieh and Duffy, 2002)에서 알 수 있다.

고압 하에서 비정질 물질구조가 안정하게 유지되기 위해서는 정상적인 안정관계가 역전된 결과라고 알려져 있다(Navrotsky, 2003); 즉 이러한 물질은 나노결정질구조를 갖는 물질(예: TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ 등)로 이러한 구조내의 표면자유에너지(surface free energy)와 체적자유에너지(volume free energy) 각각 기여도의 상관관계에 달려 있다. 입자 크기가 2~20 nm 정도인 TiO₂-아나타제는 원자의 분산도가 높으며, 라만 스펙트럼 분광에 의한 산란은 입자크기의 영향에 의한 라만 스펙트럼을 매우 크게 이동(shift)시키고 라만 스펙트럼을 넓게 만드는 경향을 보이고 있다(Parket and Siegei, 1990). 또한 나노 TiO₂-아나타제 합성 시 단련온도의 차이에 의한 라만 스펙트럼 형태의 차이와 라만 모드의 변화를 수반하는 메커니즘으로 양자 제한이론(phonon confinement) 및 무-화학량론 영향(non-stoichiometry effects)에 의해 설명이 가능한 것으로 알려져 있다(Zhang *et al.*, 2000). TiO₂-아나타제의 경우 상변이 메커니즘의 차이는 입자의 크기 자체는 물론이며 이와 더불어 입자 크기의 누적분포, 입자의 형태, Ti-O 인력 및 O-O, Ti-Ti 반발력 등이 영향을 끼치고 있는 것으로 볼 수 있다.

지표상 또는 지구상에서 발생하는 제반 물리-화학적 지질작용에 의해 생성된 수산화광물이 섭입판과 수반하여 맨틀로 회귀하면서 발생할 수 있는 상변이 현상이 지진발생 메커니즘과 관련이 있으리라는 고압실험 결과가 있다(Kruger *et al.*, 1989;

Fig. 5. A series of X-ray diffraction patterns with increasing pressures. LaB₆ was functioned as the inert standard with respect to the sample peaks.

Meade and Jeanloz, 1990; Nguyen *et al.*, 1994). 수산화기(OH)를 포함하는 물질(즉, Co(OH)₂, (Mg(OH)₂)-brucite type과 Ca(OH)₂ portlandite-type 등의 수산화물)이 압력을 받게 되면 수소 결합의 강도가 증가하기도 하고, OH-결합상태의 비조화(anharmonicity) 증가가 수반하면서 비정질화 작용이 발생하고 있는 것으로 밝혀졌다(Kruger *et al.*, 1989; Meade and Jeanloz, 1990).

지구 내부로 섭입되는 판에 수반할 수 있는 무수히 많이 존재하는 지구물질 중, 루틸에 비해 매우 적은 양이 지구상에 존재하지만 아나타제 구조를 갖고 있는 TiO₂에 대해 압력에 따른 상변이 계통 연구를 배제할 이유는 없다. 상기한 대로 Ti 이온이 8면체 구조를 이루고 있고, 압력에 따른 상변이가 비정질화 작용과 관련이 있다면 이 광물이 섭입에 의한 지진 발생의 원리, 즉 지진 발생 메커니즘을 밝히는데 접근할 수 있는 많은 방법 중 하나를 확인하는데 일조를 할 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

라만분광분석기를 이용하여 실험을 시행한 캐나다, The University of Western Ontario, Department of Earth Sciences의 Sean Shieh 교수에게 감사한다. 본 논문의 라만분광분석은 2009년도 한국연구재단(과제번호 2009-0073578)의 부분적인 지원에 의해 시행되었다. 포항방사광가속기는 교육과학기술부와 POSTECH의 지원을 받아 운영되며, 고압실험은 PLS 5A 빔라인에서 시행하였다. 본 논문 내용을 세심하게 검토해준 경상대학교 최진범 교수와 연세대학교 이용재 교수께 감사드린다.

참고문헌

- 김영호, 황길찬, 김순오 (2009) 합성 괴타이트에 대한 압축실험. *한국광물학회지*, 22, 325-330.
- 황길찬, 최진범 (2008) 리트벨트 구조분석법에 의한 CeO₂의 결정크기 및 미세응력 결정. *한국광물학회지*, 21, 201-208.
- Barborini, E., Kholmanov, I.N., Piseri, P., Ducati, C., Bottani C.E., and Milani, P. (2002) Engineering the nanocrystalline structure of TiO₂ films by aerodynamically filtered cluster deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 81, 3052-3054.
- Bell, P.M., Xu, J., and Mao, H.K. (1986) Static compression of gold and copper and calibration of the ruby pressure scale to 1.8 Megabars, in *Shock Waves in Condensed matter*. Gupta, Y.M. (eds.), Plenum Pub. Co., New York, 125-130.
- Burda, C., Lou, Y., Chen, X., Samia, A.C.S., Stout, J., and Gole, J.L. (2003) Enhanced nitrogen doping in TiO₂ nanoparticles. *Nano Letters* 3, 1049-1051.
- Downs, R.T., Bartelmehs, K.L., Gibbs, G.V., and Boisen, M.B. (1993) Interactive software for calculating and displaying x-ray or neutron powder diffractometer patterns of crystalline materials. *Am. Mineral.*, 78, 1104-1112.
- Gerward, L. and Olsen, J.S. (1997) Post-rutile high-pressure phases in TiO₂. *J. Appl. Cryst.*, 30, 259-264.
- Gillet, P., Hemley, R.J., and McMillan, P.F. (1998) Vibrational properties at high pressures and temperatures. *Rev. in Mineralogy*, 37, *Ultrahigh-Pressure Mineralogy: Phys. Chem. Earth's Deep Int.*, Hemley, R.J. (eds.), 525-590.
- Kingma, K.J., Cohen, R., Hemley, R., and Mao, H.K. (1995) Transformation of stishovite to a denser phase at lower-mantle pressure. *Lett. Nature*, 374, 243-244.
- Klug, H.P. and Alexander, L.E. (1974) *X-rays; x-ray diffraction*. John Wiley & Sons, New York, 966p.
- Kruger, M.B., Williams, Q., and Jeanloz, R. (1989) Vibrational spectra of Mg(OH)₂ and Ca(OH)₂ under pressure. *J. Chem. Phys.*, 91, 5910-5915.
- Liu, L., Mernagh, T.P., and Hibberson, W.O. (1997) Raman spectra of high-pressure polymorphs of SiO₂ at various temperatures. *Phys. Chem. Minerals* 23, 396-402.
- Mao, H.K., Xu, J., and Bell, P.M. (1986) Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *J. Geophys. Res.*, 91, 4673-4676.
- Meade, C. and Jeanloz, R. (1990) Compression of Ca(OH)₂ at room temperature observations of amorphization and equation of state measurements to 10.7 GPa. *Geophys. Res. Lett.*, 17, 1157-1160.
- Mitra, S. (2004) *Developments in Geochemistry 9; High-Pressure Geochemistry and Mineral Physics*. Elsevier, 298p.
- Navrotsky, A. (2003) Energetics of nanoparticle oxides: Interplay between surface energy and polymorphism. *Geochem. Trans.*, 4, 34-37.
- Nguyen, J.H., Kruger, M.B., and Jeanloz, R. (1994) Compression and pressure-induced amorphization of Co(OH)₂ characterized by infrared vibration spectroscopy. *Phys. Rev. B* 49, 3734-3738.
- Ono, S., Hirose, K., Murakami, M., and Ishiki, J. (2002) Post-stishovite phase boundary in SiO₂ determined by in situ x-ray observations. *Earth & Planet. Sci. Lett.*, 197, 187-192.
- Parker, J.S. and Siegel, R.W. (1990) Calibration of Raman spectrum to the oxygen stoichiometry of nanophase TiO₂. *Appl. Phys. Lett.*, 57, 943-945.
- Park, S., Jang, J., Cheon, J., Lee, H., Lee, D. and Lee, Y. (2008) Shape-dependent compressibility of TiO₂ anatase nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 112, 9627-9631.
- Sekiya, T., Ohta, S., Kamei, S., Hanakawa, M., and Kurita, S. (2001) Raman spectroscopy and phase transition of anatase TiO₂ under high pressure. *J. of Phys. Chem. Solids* 62, 717-721.
- Sharma, S.M. and Sikka, S.K. (1996) Pressure induced amorphization of materials. *Prog. Mat. Sci.*, 40, 1-77.
- Shieh, S.R. and Duffy, T.S. (2002) Raman spectroscopy of Co(OH)₂ at high pressures: Implications for amorphization and hydrogen repulsion. *Phys. Rev. B* 66, 134301.
- Shieh, S., Mao, H., Hemley, R., and Ming, L.C. (2000) In situ x-ray diffraction studies of dense hydrous magnesium silicates at mantle conditions. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 177, 69-80.
- Swamy, V., Kuznetsov, A., Dubrovinsky, L.S., Caruso, R.A., Shchukin, D.G., and Muddle, B.C. (2005) Finite-size and pressure effects on the Raman spectrum of nanocrystalline TiO₂. *Phys. Rev. B* 71, 184302.
- Swamy, V., Kuznetsov, A., Dubrovinsky, L.S., McMillan, P.F., Prakapenka, V.B., Shen, G., and Muddle, B.C. (2006a) Size-dependent pressure-induced amorphization in nanoscale TiO₂. *Phys. Rev. Lett.*, 96, 135702.
- Swamy, V., Muddle, B.C., and Dai, Q. (2006b) Size-dependent modifications of the Raman spectrum of rutile TiO₂. *Appl. Phys. Lett.*, 89, 163118.
- Wagemaker, M., Kearley, G.J., van Well, A.A., Mutka, H., and Mulder, F.M. (2003) Multiple Li positions inside oxygen octahedra in lithiated TiO₂ anatase. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 840-848.
- Wang, Z. and Saxena, S.K. (2001) Raman spectroscopic

study on pressure-induced amorphization in nanocrystalline anatase(TiO_2). Solid State Comm. 118, 75-78.
Zhang, W.F., He, Y.L., Zhang, M.S., and Chen, Q. (2000) Raman scattering study on anatase TiO_2 nanocrystals. J. Phys. D: Appl. Phys. 33, 912-916.

접수일(2012년 3월 22일), 수정일(1차 : 2012년 6월 19일),
게재확정일(2012년 6월 22일)