

이온빔 조사에 따른 Gd-doped Ceria의 특성 변화

김태형 · 류부형* · 이인자†

동국대학교 과학기술대학 나노소재화학학과, *동국대학교 과학기술대학 안전공학과
(2010년 3월 13일 접수, 2010년 4월 13일 채택)

Ion-Beam Induced Changes in the Characteristics of Gd Doped Ceria

Tae-Hyung Kim, Boo-Hyung Ryu*, and In-Ja Lee†

Department of Nanomaterial Chemistry, Dongguk University, Gyeongbuk 780-714, Korea

*Department of Safety & Environment Engineering, Dongguk University, Gyeongbuk 780-714, Korea

(Received March 13, 2010; Accepted April 13, 2010)

GDC (Gadolinium doped ceria) 펠렛에 120 keV 및 5 MeV 에너지의 양성자 또는 제논 이온을 주입하였으며, 그 영향을 UV-vis 분광계, SEM 및 XRD를 이용하여 측정하였다. GDC 펠렛은 cubic fluorite 구조를 갖는 조밀한 소결체였으며, 갈색이었던 펠렛이 이온빔을 조사한 후 열은 검은색을 띠기 시작하였으며, fluence가 증가함에 따라 색도 짙어졌다. XRD 패턴은 이온의 에너지 및 X선의 투과 깊이와 밀접한 관계가 있었으며, 120 keV의 양성자 빔을 조사한 표면 바로 아래층은 이온의 주입으로 결정 구조는 유지한 채 격자 상수가 증가하였다는 것을 관찰하였다.

The ion-beam induced changes in the characteristics of gadolinium doped ceria (GDC) pellets have been studied by UV-visible spectroscopy (UV-vis), SEM, and XRD. Implanted ions were protons or Xe ions with the energy of 120 keV or 5 MeV. Densely sintered pristine GDC pellets have cubic fluorite structure and are brown in color. As the ion irradiation proceeded, its color gradually turned into light black and finally into dark black. XRD patterns of GDC pellets were closely related with ion energy and the penetration depth of X-ray. It showed that upon the ion irradiation (120 keV) the lattice parameter of the cubic fluorite phase just beneath the surface is increased.

Keywords: GDC, proton, ion-beam, irradiation

1. 서 론

이온빔 조사에 의한 재료의 물성 변화 기술은 최근 큰 관심을 받고 있는데, 기존의 재료에 새로운 물성을 부여할 수 있는 기술로서 그 응용 범위가 매우 넓다. 예를 들면, 반도체 분야의 이온주입을 통한 불순물의 주입, 기계분야의 양성자 표면처리에 의한 기계적 강도의 향상, 광소자에서의 기판 절단 또는 표면연마 기술, 군사용으로는 폭약 감지시스템, 의학용으로는 양성자방출단층촬영기, 그리고 표면 원자 또는 분자구조를 변형시키는 나노가공 기술 분야 등이 있다[1].

Cubic fluorite 구조를 갖는 cerium oxide (CeO₂)는 높은 굴절률, 좋은 투과도, 내열성 및 화학적 안정성 등의 이유로 가장 중요한 산화물의 하나로 여겨지고 있다[2]. 특히, 3가 양이온이 혼입된 ceria는 높은 산소 이온 전도성을 나타내기 때문에 고체 산화물 연료전지 (Solid Oxide Fuel Cell : SOFC)의 대표적인 전해질의 하나로 꼽히고 있다[3]. SOFC는 수소와 산소가 가지고 있는 화학적 에너지를 전기 화학반응에 의해 직접 전기 에너지로 변환시키는 에너지 변환장치인 연료전지의 한 종류로, 연료전지 가운데 가장 효율이 높고 환경 친화적이며, 연료 개질장치가 필요 없고 복합발전이 가능하다는 장점을 갖고

있다[4,5]. 그러나, ceria가 충분한 밀도의 전력을 생산하기 위해서는 상대적으로 고온으로 운전되어야 할 필요가 있으며, 이에 따라 주변 재료의 선택에 대한 제한 및 제작비용의 증가를 피할 수 없고, 원치 않는 계면반응을 야기한다[6-8]. 그러므로, 전해질의 이온 전도도를 향상시키는 방법과 작동온도를 낮추기 위한 노력이 진행되고 있다. 이온주입 과정은 고체 산화물에 결함을 만들게 되며, 따라서 전해질의 이온 전도도에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

그러므로, 본 연구에서는 이온빔이 SOFC용 전해질의 하나인 gadolinium doped ceria (GDC)의 물성에 미치는 영향을 SEM, XRD 및 UV-visible 분광계를 이용하여 규명함으로써, 이온빔을 이용하여 전해질의 물성을 향상시키는데 필요한 정보를 제공하고자 하였다.

2. 실 험

2.1. 시료의 제작

GDC는 Nextech사에서 구입하여 사용하였으며, 파우더의 응집을 해소하기 위하여 분산제로 에탄올을 첨가한 상태에서 지르코니아 불을 사용하여 24 h 동안 ball-milling하였다. 곱게 분쇄한 파우더 시료는 80 °C에서 건조 시킨 뒤, 알루미늄 보트 위에서 대기 분위기로 1000 °C에서 2 h 동안 하소하였다. 하소한 파우더를 120번 mesh의 체

† 교신저자 (e-mail: lij@dongguk.ac.kr)

(sieve)를 이용하여 입자 크기를 균일하게 선별한 후, 이 파우더를 몰드에 넣고 1 ton/cm²의 압력으로 일축 가압하여 펠렛을 만들었으며, 성형한 펠렛은 튜브 전기로에 넣어 1550 °C에서 7 h 동안 소결하였다. 3 °C/min의 속도로 승온한 후 소결 온도를 1550 °C로 일정하게 유지하였으며, 소결하는 동안 튜브 전기로 안은 대기 분위기를 유지하였다.

2.2. 이온빔의 조사

소결된 GDC 펠렛의 특성에 미치는 이온빔의 영향을 살펴보기 위하여, 시편에 양성자 빔 또는 제논 이온빔을 조사하였다. 조사 시, 빔의 에너지는 120 keV 또는 5 MeV로 하였으며, 빔 전류 및 조사 시간을 조절하여 조사선량이 5.0 × 10¹⁵~1.0 × 10¹⁸ ion/cm²의 범위가 되도록 하였다. 5 MeV 양성자 빔은 MC-50 싸이클로트론을 이용하여 조사하였는데, 싸이클로트론의 창을 통과한 양성자 빔이 대기에 놓인 시료를 쪼이도록 설치하였다. 120 keV 양성자 빔 및 제논 이온은 기체 이온빔 장치를 이용하여 진공 하에서 조사하였다.

2.3. 특성 측정

GDC 펠렛의 UV-vis 스펙트럼은 양성자 빔 조사 전과 후에 분광계(Varian사, Cary 500)를 이용하여 250~900 nm 범위에서 측정하였다. 스펙트럼은 반사 모드로 측정하였으며, 후에 흡광도로 변환하였다. GDC 펠렛의 미세 구조는 SEM (HITACHI, S-3500N)을 이용하여 15.0 kV에서 관찰하였으며, 측정 전에 펠렛을 백금으로 코팅하였다. GDC 펠렛의 상은 X-ray diffractometer (X'Pert- PRO/MPD)를 이용하여 분석하였다. Cu Kα 선(파장 : 1.54 Å)을 사용하여 연속주사 방식으로 수행하였다. 이때 가속 전압과 전류는 각각 40 kV와 25 mA이었으며, 20°~90° (2θ)의 범위에서 1°/min의 속도로 주사하면서 측정하였다. 한편, 이온이 주입됨에 따라 펠렛의 표면 부근에서 일어나는 변화를 중점적으로 관측하기 위하여 입사각 ω는 고정하고 회절각만 주사하여 측정하였다. 본 시료의 XRD 분석실험은 한국기초과학지원 연구원 대구 분소에서 실시하였다.

2.4. 주입 깊이의 계산

SRIM 2003 code를 이용하여 이온빔을 조사 할 때 펠렛에 주입되는 이온들의 깊이를 계산하였다[9].

3. 결과 및 고찰

소결한 GDC 펠렛은 빔을 조사하기 전에는 옅은 갈색이었다. GDC 펠렛에 120 keV의 양성자 빔을 조사하면 펠렛은 옅은 검은색을 띠기 시작하며, 이온의 조사선량이 증가함에 따라 색도 점점 짙어졌다. 색의 변화는 UV-vis 스펙트럼의 변화와 밀접한 관계가 있으므로, 펠렛의 스펙트럼을 조사선량의 함수로 측정하여 Figure 1에 나타내었다. 조사선량이 증가함에 따라 400 nm 부근에서의 흡광도는 약간 감소하였지만, 500 nm 이상의 파장 범위에서는 전체적으로 흡광도가 증가하였다. 이 결과는 조사선량이 증가함에 따라 펠렛이 검은 색을 띠기 시작한다는 것과 일치하는 결과이다.

Figure 2는 소결한 GDC 펠렛에 대한 SEM 사진으로, 입자의 크기는 1~4 μm임을 알 수 있다. 1550 °C에서 소결된 펠렛에서는 pore가 거의 관측되지 않았으며, Archimedes 법으로 측정한 상대 밀도는 95% 이상이었으므로 펠렛은 조밀하게 소결되었다는 것을 의미한다. GDC 펠렛의 표면에 120 keV의 제논 이온을 1.0 × 10¹⁸ ions/cm²의 선량으로 조사한 후에 SEM 사진을 다시 측정하였으나, 주어진 조건 하에서

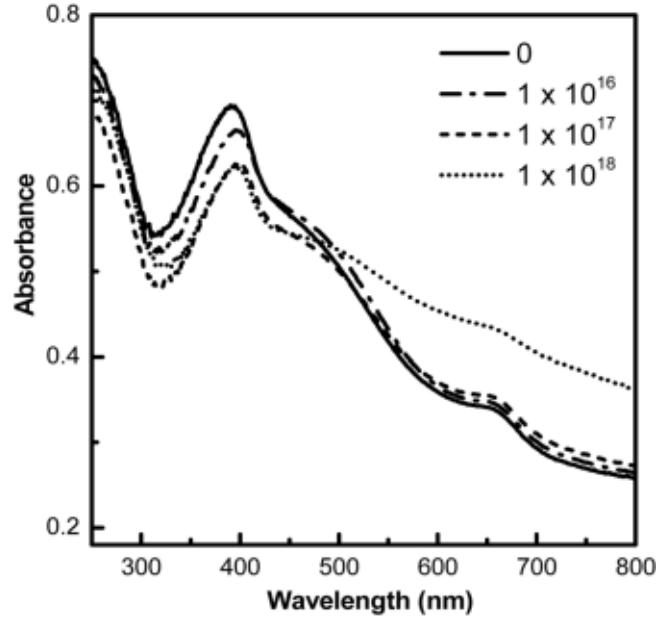


Figure 1. UV-vis spectra of GDC pellet obtained before and after the 120 keV proton beam irradiation. The numbers in the figure represent the ion fluence in the unit of ions/cm².

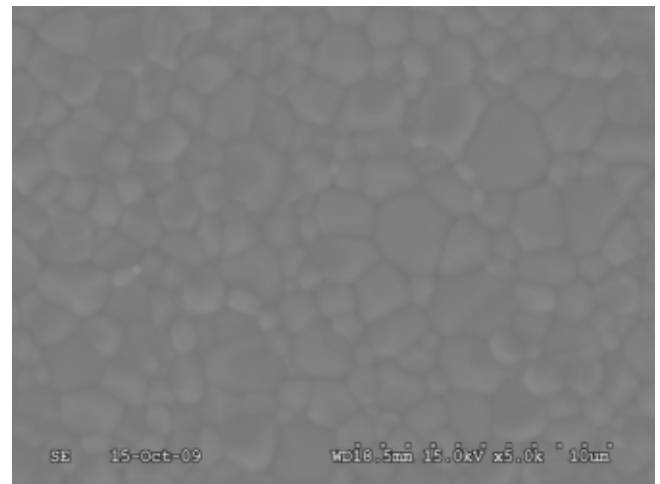


Figure 2. SEM image of the sintered GDC pellet.

는 빔 조사 전과 거의 차이가 없었다.

Figure 3은 GDC 펠렛의 XRD 패턴을 양성자(120 keV) 조사선량의 함수로 나타낸 것으로, 2θ 값이 66°~82°인 영역을 확대하여 (b)에 나타내었다. GDC 펠렛은 cubic fluorite 구조를 갖는다는 것을 알 수 있었으며, 이온빔에 의해 bulk의 XRD 패턴이 변화되는 것이 관측되었다. 조사선량이 증가할수록 기존 위치의 peak는 상대적으로 세기가 감소하였으며, 왼쪽에 결가지가 자라났다. 다른 곳에 위치한 피크들에서도 이와 비슷한 현상이 관찰되었다. 그러므로, 이 결과는 이온 주입에 의하여 기존의 cubic fluorite 상과는 완전히 다른 새로운 결정 구조의 상이 생성된 것이 아니라, 양성자가 주입됨에 따라 이온이 주입된 층 주변의 격자상수가 증가된 것이라고 생각된다.

SRIM 계산에 따르면, 세리아에 120 keV의 에너지를 갖는 양성자와 제논 이온을 조사하면 각각 표면으로부터 620 nm와 30 nm의 깊이에

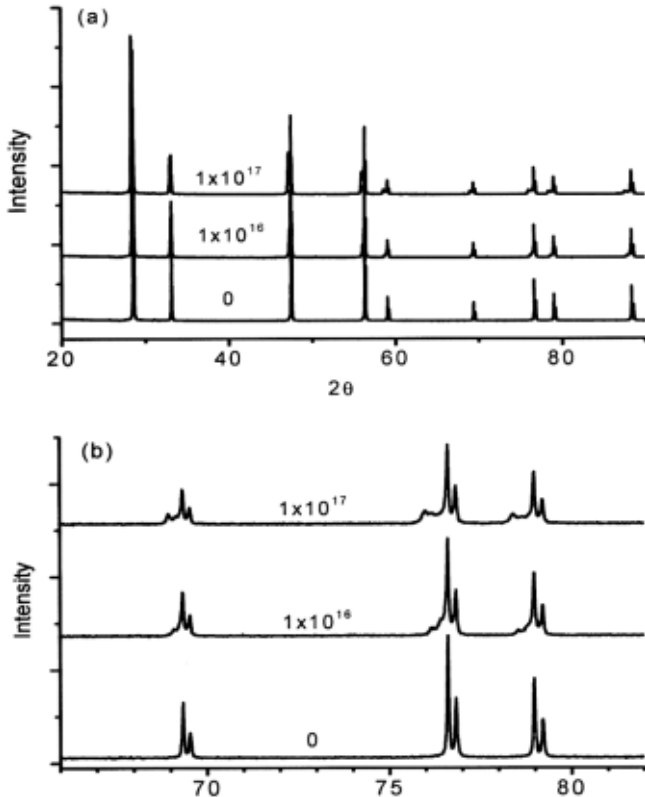


Figure 3. Effects of 120 keV proton fluence on the XRD pattern of GDC pellets. (b) is the expanded view of (a) in $66\sim 82^\circ$ region. The numbers in the figure represent the proton fluence in ions/cm^2 .

이온이 주입된다고 예측하였다. 그러므로, 이온 주입이 시료의 결정 구조에 미치는 영향을 상세하게 관측하기 위하여 동일한 시편에 대하여 입사각(ω)을 1° 로 고정하고 GDC의 XRD 패턴을 측정하였으며, 그 결과를 이온의 조사선량의 함수로 Figure 4에 나타내었다. 이 그림은 조사선량이 증가함에 따라 모든 피크가 왼쪽으로 이동하는 것을 명확히 나타내고 있다. 이 결과는 Figure 3과 마찬가지로 GDC가 cubic fluorite 구조는 유지한 채 이온 주입에 의하여 그 영역의 격자상수가 커졌다는 것을 뒷받침하고 있다.

Figure 5는 5 MeV 양성자 빔을 조사한 GDC 펠렛에 대하여 측정한 XRD 패턴이다. 저 에너지(120 keV)의 양성자를 조사한 경우에는 Figure 3(b)와 같이 2θ scan에서도 상의 변화가 관측되었지만, 5 MeV 양성자를 조사한 후에는 유사한 변화가 관측되지 않았다. 또한 입사각을 고정하고 측정한 경우에도 이온빔의 조사가 펠렛의 구조에 미치는 영향은 관측되지 않았다. 그 이유는 5 MeV의 양성자 빔 조사 시에는 X선의 투과 깊이보다 더 깊은 곳에 이온이 주입되기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

Gd doped ceria (GDC) 펠렛을 제작한 후, 이온빔 조사 전·후의 특성을 관측하여 이온빔 조사에 따른 특성 변화를 분석하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 제작한 GDC 펠렛은 pore가 거의 없이 상대밀도 95% 이상으로 조밀하게 소결되었으며, grain 크기는 $1\sim 4\ \mu\text{m}$ 이었다.
- 2) 이온빔을 조사하기 전에는 GDC 펠렛이 갈색이었지만 이온빔 조

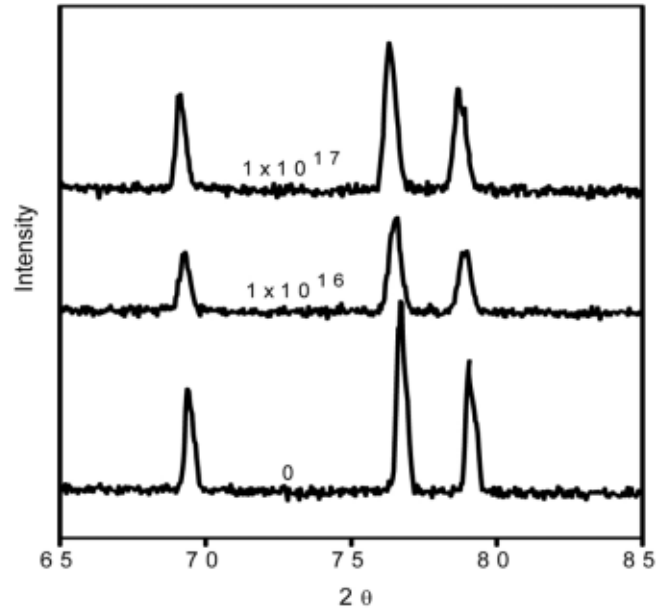


Figure 4. XRD patterns of GDC pellets as a function of ion fluence. The pellets were irradiated with 120 keV protons and the XRD patterns were measured at the fixed incident angle of 1° . The numbers in the figure represent the 120 keV proton fluence in the unit of ions/cm^2 .

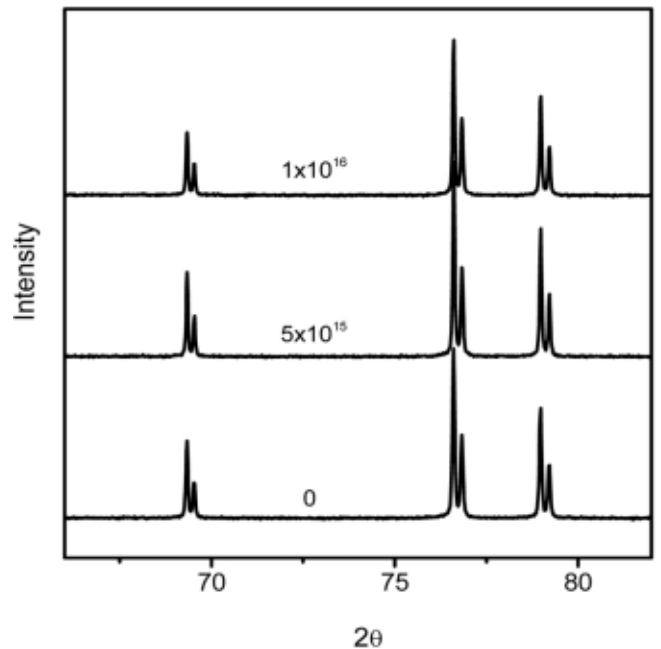


Figure 5. XRD patterns of GDC pellets presented as a function of ion fluence. The pellets were irradiated with 5 MeV protons. The numbers in the figure represent proton fluence in the unit of ions/cm^2 .

사선량이 증가함에 따라 검은색으로 변화하였으며, 500 nm 이상의 영역에서 전체적으로 흡광도가 증가하였다.

- 3) 120 keV의 양성자 빔은 GDC의 XRD 패턴에 영향을 미치지만 5 MeV의 양성자 빔을 조사한 경우에는 변화가 관측되지 않았는데, 이 결과는 이온 주입 깊이와 X선 투과 깊이와 관련지어 설명할 수 있었다.

4) XRD 패턴으로부터 이온빔의 조사가 펠렛의 bulk 성질은 변화시키지 않지만, 이온이 주입된 영역에서는 결정 구조를 유지한 채 격자 상수를 증가시킴을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국과학재단의 원자력기술개발사업으로 지원받았습니다(연구과제 관리코드 : 2009-0078596) SEM 사진은 동국대학교 의과대학에서 측정하였고, 저 에너지 기체 이온빔은 양성자기반공학기술개발사업단 경주 연구분실에서 조사하였으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Hyun, The Development of MEMS Device Packaging Technology using Proton Beam, Proton Engineering Frontier Project, Development and management of proton accelerator user program (2006).
2. P.-P. Wang, Y.-L. Zhou, S.-H. Pan, H. Zhang, X.-X. Guo, X.-M. Xiong, H.-B. Lu, Z.-H. Zhen, and G.-Z. Yang, *J. Appl. Phys.*, **84**, 1994 (1998).
3. S. Yamazaki, T. Matsui, T. Sato, Y. Arita, and T. Nagasaki, *Solid State Ionic*, **113**, 154 (2002).
4. N. Q. Minh and T. Takahashi, *Science, and Technology of Ceramic Fuel Cells*, 92, Elsevier Science, Amsterdam (1996).
5. N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 563 (1993).
6. N. Q. Minh, *Chemtech.*, **21**, 120 (1991).
7. T. Hibino, *Science*, **288**, 2031 (2000).
8. S. C. Singhal and K. Kendall, High Temperature Solid Oxide Fuel cell, eds. T. Ishihara, N. M Sammes, and O. Yamamoto, ch. 4, Elsevier (2002).
9. J. F. Ziegler and J. M. Manoyan, *Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B*, **35**, 215 (1988), Computer program and additional information are available at <http://www.srim.org>.