

Laser Ablation법에 의한 ZrVFe 합금 나노분말 제조

길대섭[†] · 서용재 · 장희동 · 이재천 · 송창빈* · 김원백

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

*공주대학교 신소재공학부

Preparation of ZrVFe Nano Powders by Laser Ablation

Daesup Kil[†], Yongjae Suh, Heedong Jang, Jaechen Lee, Changbin Song* and Wonbaek Kim

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

*Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Kongju 314-701, Korea

(2005년 3월 8일 받음, 2005년 4월 14일 최종수정본 받음)

Abstract Nano-sized ZrVFe alloy powders were prepared by the ablation of powder compact in alcohol using a Nd-YAG pulsed Laser. The $Zr_{57}V_{35.8}Fe_{7.2}$ alloy commercially designated as ST707 has long been known as the ideal solution for various vacuum applications. The target for the ablation was sintered pellets of $Zr_{57}V_{35.8}Fe_{7.2}$ alloy powder. The alloy was prepared by arc melting and Hydride-DeHydride method. The ablated powders were mostly circular having fairly large size distribution smaller than 200 nm in all cases. The X-ray diffraction study revealed that the ablated alloy retained the crystal structure of the target alloy. Nevertheless, Fe and V contents in the ablated powder were lower than those in the target alloy. This was believed to result from the high vapour pressures of Fe and V compared to that of Zr. The size of the powders ablated at high energy fluence tends to decrease due at least partly to the breakdown of previously made ones.

Key words nano, metal powder, laser ablation, ZrVFe, getter alloy.

1. 서 론

Laser ablation(LA)은 비교적 실험장치가 간단하며 원료물질의 제한이 적다는 장점 때문에 여러 가지 재료의 박막 제조 공정중의 하나로 주목받아 왔다. 이 방법은 박막 외에도 표면재질,¹⁾ 분말입도 제어^{2,3)}의 목적으로도 사용되었다. 레이저 ablation을 이용한 박막제조는 대기중, 진공, 또는 기타 가스분위기 등 다양한 분위기에서 가능하며 순금속, 합금, 금속간화합물 및 산화물 박막을 대상으로 시도되었다.^{4,6)}

레이저 ablation 실험 변수가 나노 분말의 입도에 미치는 영향에 대해서는 비교적 많은 연구가 수행되었지만 실험적으로 상충되는 결과가 보고되었다. Sasaki⁷⁾ 등은 CaFe산화물의 입자가 에너지밀도에 비례하여 증가하였다고 보고하였다. Becker⁸⁾ 등의 실험에서는 수 μm 크기의 금 분말을 ablation 하여 나노 분말을 제조하였으며, 입자 크기가 에너지밀도에 비례하여 증가하였다. Jang and Kim⁹⁾은 대기 중에서 생성된 구리분말의 입경이 에너지밀도가 증가함에 따라 현저하게 커졌다고 보고하고 있다. 이에 반해 Takami²⁾ 등은 50 nm 입도의 금 분말

을 수용액에서 ablation 하여, 입자가 구형으로 10 nm 이하분말이 증가하는 것을 발견하였으며, 에너지밀도가 증가함에 따라 최대입자의 직경이 감소하였다고 보고하였다. 이들은 나노 분말의 직경감소가 입자의 용해 및 휘발에 의해 발생한다고 주장하였다. Link³⁾ 등도 나노 사이즈의 금봉을 사용하여 구형으로 변화시키는 실험을 수행하였으며, 에너지밀도가 증가함에 따라 역시 입경이 감소하는 것을 발견하였다.

레이저 ablation에 의한 분말제조는 주로 단일성분계를 대상으로 하고 있으며 나노입자의 성분분석의 어려움 등의 문제점 때문에 합금이나 화합물의 조성변화에 대한 연구는 많이 보고되지 않다. 그러나 Teghil¹⁰⁾ 등은 Fe-V 합금을 대상으로 한 박막제조 실험에서 Fe가 상대적으로 감소하였다고 보고한 바 있다. 액상에서 LA를 적용한 경우는 많지 않으며 이는 주로 산화 문제가 크지 않은 금, 은 등 귀금속 분말을 대상으로 하고 있다.¹¹⁻¹³⁾ Chen 등은 Co 타겟를 사용하여 Co 나노 분말을 제조하였다.¹⁴⁾ 활성이 큰 금속의 경우에는 액상에서 분말의 산화를 피할 수 없으며 티타늄 산화물, 탄화물이 생성되었다는 실험결과가 보고되었다.^{15,16)} 액상에서 합금을 대상으로 LA를 적용한 연구는 거의 없다.

ST707($Zr_{57}V_{35.8}Fe_{7.2}$)은 대표적인 진공게터용 합금으로

[†]E-Mail : kil@kigam.re.kr

각종 진공시스템에 사용된다. 이들 분말의 입도는 통상 수십 μm 이상이며 분말입도를 나노화하는 경우 비표면적의 증가 등에 따른 게터특성의 향상이 예상된다. 본 연구에서는 ST707 조성의 나노분말을 제조하기 위해 laser ablation을 적용하였다.

2. 실험 방법

$\text{Zr}_{57}\text{V}_{36}\text{Fe}_7$ 합금을 제조하기 위해 해당금속을 조성비로 칭량하고 진공아크 용해하였다. 이때 조성을 균질하게 하기 위해 6회 반복 용해하였다. 용해한 합금은 수소화-탈수소화(Hydride-DeHydride)법에 의해 분말형태로 제조하였다. 수소화 또는 탈수소화 열처리 중에 응집된 분말의 분쇄 처리 시 오염을 최소화하기 위해 소량씩 agate를 사용하여 미분화 하였다. 분쇄된 합금 분말은 3500 psi로 가압하여 지름 25 mm, 두께 5 mm의 펠렛으로 성형하였다. 레이저 ablation 동안 기계적 강도를 유지할 수 있도록 900°C에서 1시간 동안 진공분위기에서 소결하였다. Fig. 1은 ablation용 타겟트의 원료로 사용한 $\text{Zr}_{57}\text{V}_{35.8}\text{Fe}_{7.2}$ 합금분말의 SEM 사진이다. 이들 분말은 불규칙한 각형을 하고 있으며 평균 입도는 약 70 μm 이었다. 모재의 조성은 EDS로 측정하였으며 Zr, V, Fe는 각각 63.39, 25.13 및 11.48 wt% 이었다.

레이저 ablation에 사용한 레이저장치는 Spectron Laser Systems사의 Model SL802G-10이었다. Fig 2는 레이저 ablation을 위한 Nd-YAG 레이저 장치와 그 주변장치의 개략도이다. 소결된 타겟트는 ablation 처리하는 동안 특수 제작된 챔버 안에 장착한 후, 12 rpm으로 회전시켰으며 에탄올 또는 증류수를 용액으로 사용하였다. 타겟트에 조사되는 레이저 빔의 세기와 빔의 직경을 실험변수로 사용하였다. 이때 사용된 레이저 조건은 Pulse duration은 6-8 ns, Wavelength는 532 nm, 그리고 Repetition rate는

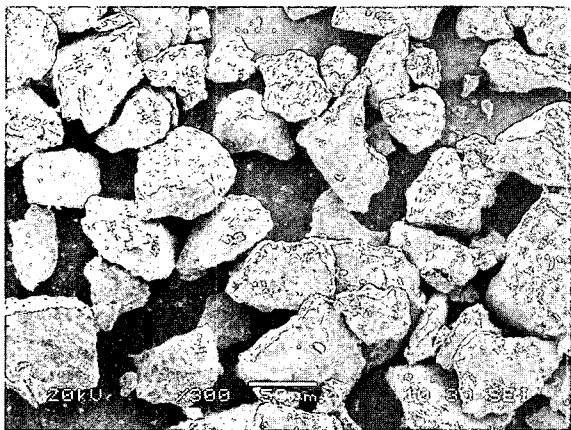


Fig. 1. SEM micrograph of ZrVFe powder prepared by arc melting and HDH process.

Table 1. Laser ablation conditions

Laser power (mJ)	beam diameter (mm)	Laser fluence (J/cm^2)
300	6.50	0.9
300	2.60	5.6
300	1.37	20.4
160	2.60	3.0
225	2.60	4.2
300	2.60	5.6

10 Hz이었다. 레이저 빔 직경의 영향을 분석하기 위해 레이저 power를 300 mJ로 고정시키고, 빔 직경을 각각 1.37, 2.6 및 6.5 mm로 변화시키며 실험하였다. 이때 계산된 타겟트에 조사되는 단위면적당 에너지 밀도(Fluence)는 각각 20.3, 5.6, 0.9 J/cm^2 로 계산 되어졌다. 다른 변수로 레이저 power의 영향을 분석하기 위해 빔 직경을 2.6 mm로 고정시키고 레이저 power를 160, 225, 및 300 mJ로 증가시켰다. 이 경우 에너지 밀도(Fluence)는 각각 3.0, 4.2, 5.6 J/cm^2 로 계산 되어졌다. Table 1에는 레이저 ablation을 실험한 각 조건을 요약하여 나타내었다. 각 조건에서 펄스 레이저 조사 시간은 5시간으로 일정하게 하였다. ablation 실험이 끝난 후, 에탄올 용액에 침적되어 있는 입자는 초음파 세척기에서 20분간 입자 분산을 용이하게 한 후, 2시간 동안 방치하여 잔유물로 남아있는 침강입자를 가라앉힌 후 부유물만을 멤브레인 필터(Whatman nuclepore, PC MB 47 mm, 0.2 μm)로 필터링을 하여 입자를 회수하였다.

레이저 ablation에 위해 제조된 나노 입자들은 주사전자현미경(SEM/EDS, JSM6380, JEOL)과 투과주사전자현미경(STEM, CM12, PHILIPS)로 분석하였다. 입자의 크기는 SEM에 설치된 프로그램을 사용하여 측정하였다. 입자의 결정구조 변화는 X선 회절분석기(XRD, RTP300RC, RIGAKU)로 확인하였다. 또한 산소함유량의 분석을 위해 가스분석기(Gas Determinator, TC436, LECO)를 사용하였다.

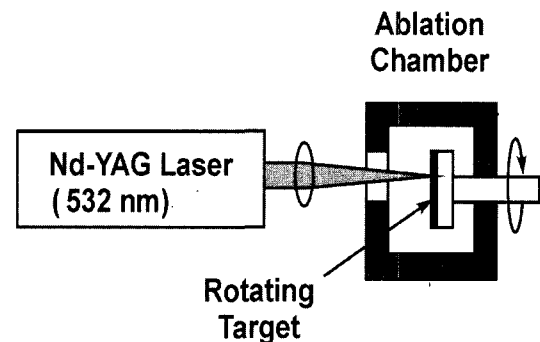


Fig. 2. Schematic diagram of pulsed Laser ablation apparatus.

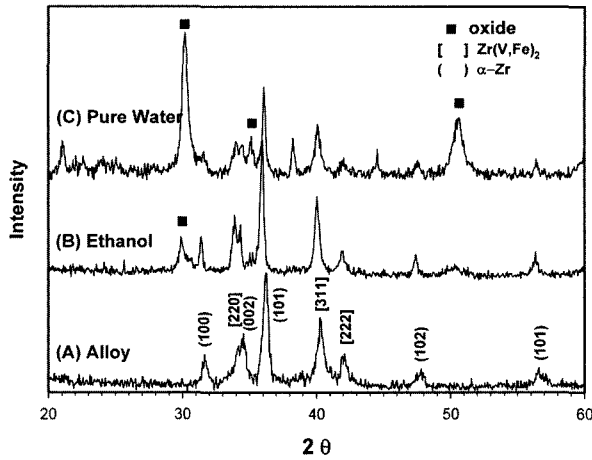


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of nano powders ablated. (A) alloy (B) prepared in ethanol (C) prepared in pure water.

3. 결과 및 고찰

Laser ablation에 의해 제조한 분말은 타겟으로 사용한 $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ 합금분말과 동일한 결정구조를 나타냈다. Fig. 3은 원료분말 및 레이저 ablation에 의해 제조된 나노 분말의 X-선 회절곡선이다. 여기서 (A)는 원료분말 $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ 합금분말 (B)는 에탄올 용액에서 생성된 나노 분말, 그리고 (C)는 증류수에서 제조한 나노 분말의 XRD 회절곡선이다. 타겟으로 사용한 $Zr_{57}V_{35.8}Fe_{7.2}$ 합금 분말은 α -Zr과 $Zr(V,Fe)_2$ 의 혼합상을 나타냈으며 피크 상에 각상의 면지수를 표시하였다. Fig. 3(C)는 증류수에서 제조한 나노 분말의 X-선 회절곡선으로 이 시편은 Zr 산화물과 합금의 패턴을 보였으며 \blacksquare 로 표시된 ZrO_2 피크가 크게 나타났다. 이것은 예상된 결과로 수용액중의 산소에 의한 산화에 의해 생성된 것이다. Dolgaev^{15,16)}등도 물을 사용한 Ti의 ablation 실험에서 TiO_2 상이 형성되었다고 보고하고 있다.

한편 에탄올에서 제조한 분말은 원료분말과 동일한 결정구조를 나타내었으며 Fig. 3(A)와 (B)의 비교에서 볼 수 있는 것처럼 피크들도 일치하고 있다. 일반적으로 나노 분말은 ablation에 의한 용해, 증발 등의 과정을 통해 생성된다고 알려져 있다. 용해된 금속의 급속 냉각에 의한 합금의 비정질화도 일어날 수 있을 것으로 예상하였으나 이들은 관찰되지 않았다. 그러나 에탄올에서 ablation 중에도 일부 산화가 일어났으며 XRD 피크 30° 부근에서 나타난 ZrO_2 상의 피크가 이를 확인시켜주고 있다. 이 분말의 가스분석 결과에 의하면 약 9 wt%의 산소를 함유하는 것으로 나타났다. 이렇게 산소 함량이 비교적 큰 것은 나노 분말의 표면적이 크기 때문으로 추정하고 있다.

진공게터 소재의 경우 얇은 표면산화층은 진공 분위기에서 활성화 열처리에 의해 제거가 가능하다. 게터 자체

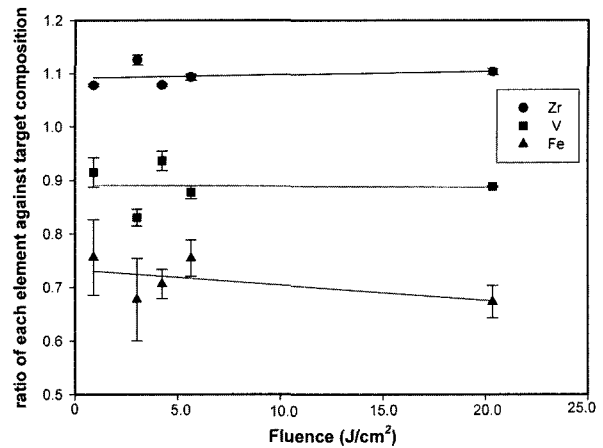


Fig. 4. Variation of Zr, V, Fe during ablation process. The wt% ratio refers the change of each element indicating no change as unity.

가 밀폐된 진공 제품 내에서 정상적으로 작동하기 위해서는 표면에 생긴 산화막을 제거하는 활성화 열처리 공정이 필수적이다. 따라서 본 연구에서 제조된 나노 분말의 표면산화층이 활성화처리에 의해 제거가 가능한지 여부가 향후 이들 나노 분말의 게터적용 가능성을 결정하는 주요 인자가 될 것이며 이에 대한 연구가 현재 진행 중에 있다.

앞서 살펴본 바와 같이 ablation에 의한 결정구조상의 큰 변화는 없는 것으로 판단되었으나 모재와 제조된 나노 분말의 사이에는 일부 성분상의 차이점도 확인되었다. Fig. 4는 에탄올에서 여러 가지 실험 조건에서 제조된 나노 분말의 EDS 분석결과를 플롯 한 것이다. 합금성분중의 각 원소 간에 절대량의 차이가 커서 동일한 스케일을 적용하는데 문제가 있어 임의로 모재와 나노 분말 각 원소의 성분비(ratio)를 비교하고자 하였다. 이를 위해 나노 분말 중 각 성분의 함유량을 원료합금 중 각 성분 조성으로 나눈 값을 플롯 하였다. 예를 들어 Zr ratio = wt% Zr (나노분말)/wt% Zr (원료분말)로 계산하였다. 따라서 ratio = 1은 원료와 조성이 같은 경우 1 이상은 ablation 중 해당원소의 증가를 그리고 1 이하는 감소한 경우가 된다. 이와 같이 계산한 결과는 Fig. 4에서 볼 수 있는 것처럼 Zr ratio는 약 1.1 부근, V는 0.9 그리고 Fe는 약 0.7이었다. 이는 레이저 ablation 중에 Fe가 가장 많이 감소하였으며 다음이 V 그리고 Zr은 상대적으로 Zr이 증가한 것을 의미한다.

레이저 ablation에 의한 나노 분말 제조시 나노 입자는 용해, 증발 등의 과정을 거쳐 생성된다. 이때 평형증기압이 큰 금속은 상대적으로 휘발손실이 클 것이 예상된다. Fig. 5는 Zr, V, Fe의 온도에 따른 평형증기압을 나타낸 것이다. Fig. 5에서 볼 수 있는 것처럼 전 온도 구간에서 평형증기압은 $Zr \rightarrow V \rightarrow Fe$ 순으로 증가하고 있

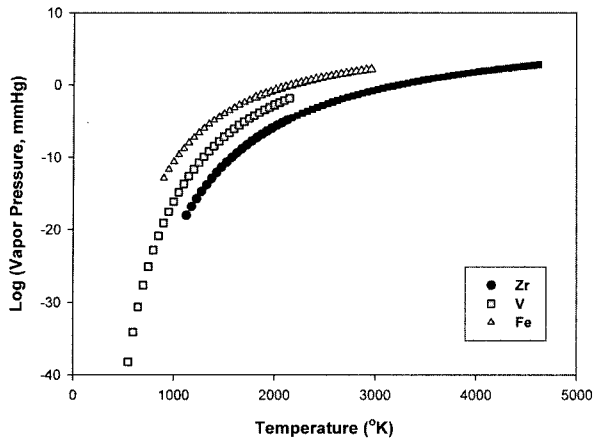


Fig. 5. Vapour pressure of Zr, V and Fe with temperature.

다. 이러한 평형증기압의 차이가 앞서 특정원소의 상대적인 감소 및 증가를 설명하는 이유가 될 수 있을 것이다. 최근 Teghil¹⁰⁾ 등은 Fe-V 이원계합금의 박막 제조 실험에서 V에 비해 Fe가 상대적으로 낮은 것을 발견한 바 있다. 이들의 실험은 진공 중에서 행해졌으며 박막시편이었기 때문에 본 실험의 액상 ablation과는 다소 차

이가 나지만 합금 원소들 간의 증기압차이에 의한 상대적인 조성변화라는 점에서 일치하는 결과라고 판단된다.

본 실험에서의 성분분석 결과에 의하면 에너지밀도 변화가 합금의 조성에 미치는 영향은 그다지 명확하지 않다. 다만 Fe의 경우 에너지밀도가 증가함에 따라 다소 감소하는 경향은 있는 것으로 보인다. 그러나 분말이 미세하고 소량임에 따른 측정상의 문제점들을 고려하면 이들 원소의 에너지밀도에 대한 경향은 현재로서는 결론을 내리기 어렵다. 앞서 살펴본바와 같이 증기압차이에 의한 원소 간 휘발손실에 차이가 있다면 큰 입자와 작은 입자 간에도 성분상의 미세한 차이점은 존재할 것으로 예상된다. 이에 대해서는 좀 더 체계적인 연구가 필요할 것이다.

나노 분말 분야의 연구는 그 특성상 제조된 분말의 입도 및 입도분포가 중요한 관심사가 되어 왔다. 따라서 레이저 ablation의 조건이 나노 분말의 입도 및 형상에 미치는 영향에 대해서는 비교적 많은 연구가 행해져왔다. 본 연구의 결과에 의하면 레이저 power가 증가함에 따라 입도가 다소 작아지는 경향이 있는 것으로 나타났다. Fig. 6은 레이저 ablation에 의해 제조한 나노 분말

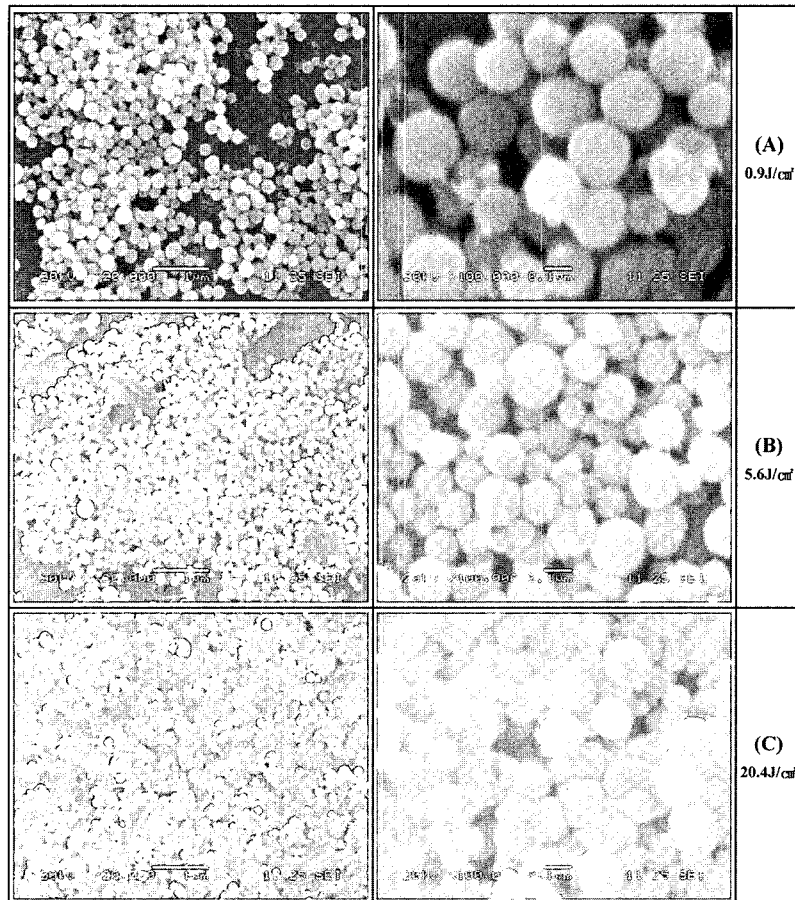


Fig. 6. SEM micrographs of the nano ZrVFe particles ablated with Laser power of 300 mJ at various beam sizes A) 6.50 mm, B) 2.60 mm, C) 1.37 mm.

의 SEM 사진이다. 사진의 왼쪽 열은 비교적 저배율인 $\times 20,000$ 의 사진이고, 오른쪽 열은 고배율인 $\times 100,000$ 의 사진이다. 이들 분말은 제조시 레이저 power는 300 mJ로 일정하였으며, 레이저 빔 직경은 각각 A) 6.50 mm, B) 2.60 mm, C) 1.37 mm이었다. 따라서 에너지 밀도(Fluence)를 각각 0.9, 5.6, 20.3 J/cm²로 변화시킨 경우에 해당한다. SEM 사진에서 볼 수 있는 것처럼 에너지 밀도가 가장 작은 0.9 J/cm² (사진 A)의 경우 입경이 가장 크며 균일하고 에너지 밀도가 증가함에 따라 작은 입자의 수가 증가하는 경향을 볼 수 있다. 입형은 전체적으로 구형이었다.

Fig. 7은 에너지 밀도가 가장 큰 경우($F=20.4$ J/cm²)와 가장 작은 조건($F=0.9$ J/cm²)에서 제조한 나노 분말의 입도분포 곡선을 표시한 것이다. 나노 분말의 입자는 효과적인 SEM 관찰을 위해 분말입자에 Au를 코팅한 코팅 두께 예상치 210 Å을 감안하여 실제 입경을 추정하였다. 이들 분말의 입도분포곡선은 log normal 분포를 따르는 것으로 나타났다. 에너지 밀도가 낮은 경우인 (A)의 입도분포는 100-150 nm의 크기를 갖는 분말이 반 이상을 차지하고 있다. 한편 에너지 밀도가 가장 컸던 경우(B)를 보면 (A)에 비해 50 nm 이하의 분말이 상당히

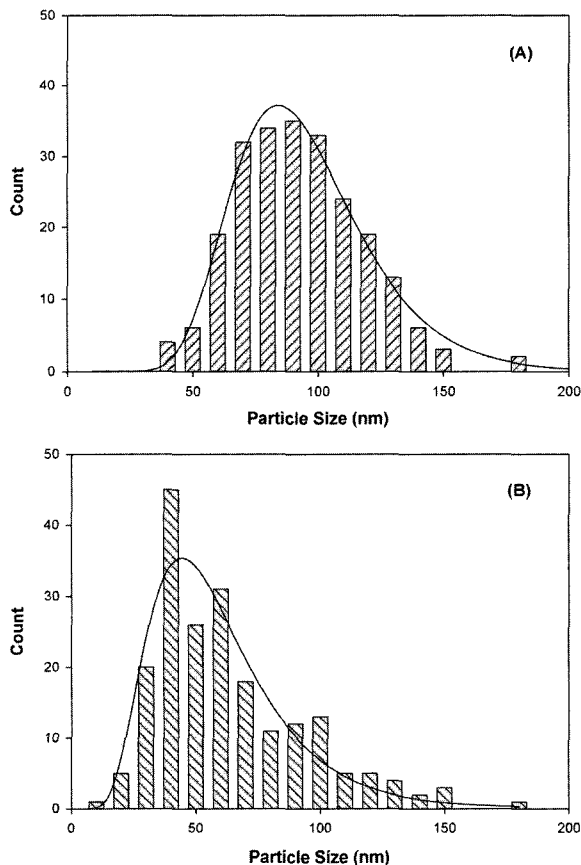


Fig. 7. Particle size distribution of ZrVFe powders prepared by Laser ablation at (A) $F=0.9$ J/cm² (B) $F=20.4$ J/cm².

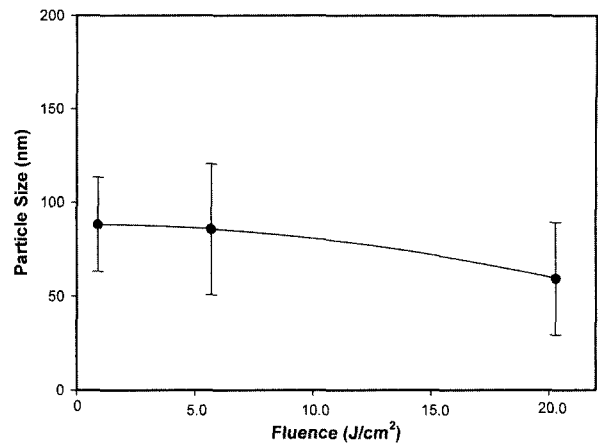


Fig. 8. Effect of fluence on the average particle size of ZrVFe powders.

증가한 것을 볼 수 있다. Fig. 8에 에너지 밀도에 따른 평균 입경을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 비록 표준편차가 크기는 하지만 에너지 밀도가 커짐에 따라 입경이 감소하는 경향을 보이고 있다. 본 실험의 특성상 생성된 나노 분말은 지속적으로 레이저 빔에 반복 노출되었기 이러한 현상은 Takami²⁾등이 주장한 바와 같이 에너지 밀도가 증가함에 따라 입자가 반복적으로 재용해되고 휘발하기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

Laser ablation에 의해 제조한 ZrVFe 나노분말은 모재 타겟과 동일한 α -Zr과 Zr(V,Fe)₂ 구조를 가졌다. 증류수를 매체로 사용한 경우 나노분말은 심하게 산화되었다. 에탄올을 사용한 경우 산화는 현저하게 감소하였다. PLA에 의해 제조한 나노분말은 원료분말의 조성에 비해 Zr은 높고 Fe, V은 낮게 나타났다. 이들 원소의 감소량은 해당원소의 평형증기압에 비례하고 있어 용해시 휘발 손실에 의한 것으로 판단된다. 분말의 입도는 에너지밀도가 증가함에 따라 작아지는 경향이 있는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 기생성된 나노 분말이 고에너지 레이저빔에 반복적으로 노출됨에 따라 재용해 및 휘발 등의 현상으로 작아지기 때문이라고 생각된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 특정연구개발사업 (과제번호 M1-0401-00-0001)의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. S. Luby, E. Majkova, E. Illekova, R. Sandrik, E. D'Anna,

- A. Luches, A. Perrone and S. Enzo, *Thin Solid Films*, **261**, 154 (1995).
2. A. Takami, H. Kurita and S. Koda, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1226 (1999).
 3. S. Link, C. Burda, B. Nikoobakht and M. A. EL-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6152 (2000).
 4. J. G. Lunney, *Applied surface Sciences*, **86**, 79 (1995).
 5. H. U. Krebs, S. Fahler and O. Bremert, *Applied surface Sciences*, **86**, 86 (1995).
 6. L. D'Alessio, D. Ferro, R. Teghil and G. DeMaria, *J. Alloy and Compounds.*, **247**, 250 (1997).
 7. T. Sasaki, S. Terauchi, N. Koshizaki and H. Umehara, *Applied Surface Science*, **127-129**, 398 (1998).
 8. M. F. Becker, J. R. Brock, H. Cai, D. E. Henneki, J. W. Keto, J. Y. Lee, W. T. Nichols and H. D. Glicksman, *Nanostructured Materials*, **10**, 853 (1998).
 9. D. Jang and D. Kim, *Applied Physics A*, (2003).
 10. R. Teghil, L. D'Alessio, V. Marotta, A. Santagata, G. De Maria, D. Ferro and M. A. Sansone, *Applied Surface Science*, **119**, 34 (1997).
 11. Q. V. Simakin, V. V. Voronov, G. A. Shafeev, R. Brayner and F. Bozon-Verduraz, *Chemical Physics Letter*, **248**, 182 (2001).
 12. T. Tsuji, K. Iryo, N. Watanabe and M. Tsuji, *Applied Surface Science*, **202**, 80 (2002).
 13. A. Pyatenko, K. Shimokawa, M. Yamaguchi, O. Nishimura and M. Suzuki, *Applied Physics A*, **79**, 803 (2004).
 14. G. X. Chen, M. H. Hong, B. Lan, Z. B. Wang, Y. F. Lu and T. C. Chong, *Applied Surface Science*, **228**, 169 (2004).
 15. S. I. Dolgaev, A. V. Simakin, V. V. Voronov, G. A. Shafeev and F. Bozon-Verduraz, *Applied Surface Science*, **186**, 546 (2002).
 16. A. V. Simakin, V. V. Voronov, N. A. Kirichenko and G. A. Shafeev, *Applied Physics A*, **79**, 1127 (2004).