

e-beam irradiation에 의한 gibbsite(γ -Al(OH)₃)의 나노결정 전이거동 Nano-crystallized transition of gibbsite (γ -Al(OH)₃) by e-beam irradiation

김영민, 문원진, 김윤중

한국기초과학지원연구원 전자현미경팀

1. 서론

Gibbsite(γ -Al(OH)₃)의 α -alumina로의 전이 과정 중에 형성되는 전이상들은 그 구조와 경로가 불분명하고 아직 그 형성 기구에 대한 전자현미경적 연구가 미미하다. 이들 전이상들은 열역학적으로 안정한 상이 아니기 때문에 가역적인 상변화 경로를 형성하지 않으며 여러 전이상들의 출현은 온도뿐만 아니라 합성방법, 가열조건, 입자크기, 압력 및 불순물 효과 등에 의존하는데 그 주요한 이유는 gibbsite에 포함된 hydroxyl ion(OH⁻)의 dehydroxylation과 Al-O 사면체 및 팔면체 구조의 재배열 정도가 달라지기 때문으로 여겨진다. 이러한 구조변화에 대한 분석은 주로 XRD, NMR, Raman spectroscopy 등에 의한 ex-situ 실험에 의해 이루어진 반면, in-situ 가열 실험에 의한 전이 거동 분석이 TEM으로 가능함에도 그 구조에 대한 직접적인 TEM 관찰과 분석은 거의 이루어지고 있지 않다. 그 주된 이유 중 하나는 TEM에서 관찰 수단으로 활용하는 전자빔에 의해서도 gibbsite가 전이거동을 일으키기 때문이다. 따라서 전자빔 조사에 대한 정량적 고찰이 없으면 gibbsite의 상전이 거동을 면밀하게 분석할 수 없다. Kogure[1]는 TEM의 전자빔 조사에 대한 gibbsite의 상전이 거동을 gibbsite → x-alumina → γ -alumina의 경로를 따른다고 보고하였으나 전자빔 조사거동에 대한 정량적 분석을 수행하지는 않았다. 지금까지 gibbsite의 상전이 거동에 대한 TEM 분석은 주로 명시야상 및 회절작업에 국한되어 왔고 고분해능 분석은 거의 찾아 볼 수 없다. 그 이유는 집중된 전자빔을 조사시킬 때 일어나는 시료의 초기 급격한 변화와 시료 유동 및 국부 charging에 의해 시료 영상이 심하게 틀어지기 때문이다.

초고전압 투과전자현미경(HVEM)은 1.25 MeV의 고가속전압을 사용한다. 이러한 고가속전압의 전자빔은 경원소 시료일 경우 오히려 electrostatic charging이 감소하며 electron current density가 일반 field emission TEM 보다 낮기 때문에 radiolysis damage의 영향도 줄어드는 장점이 있다[2]. 따라서 gibbsite의 상전이 거동에 대한 고분해능 분석은 HVEM을 활용하는 것이 유리하다고 할 수 있다. 본 연구에서는 HVEM을 활용하여 전자빔 조사에 의한 gibbsite의 상전이 과정에서 출현하는 전이 alumina 상의 고분해능 분석을 수행하고 gibbsite의 상전이 기구에 대해 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

Gibbsite 시료는 Alcoa사의 NOC-30 상용 시료를 사용하였으며 분말시료의 분산 공정을 통하여 입자의 agglomeration을 피한 TEM 시편을 제작하였다[3]. 빔 조사 시에 관찰한 시료의 방향은 [001] 방향과 [hk0] 방향이었다. 시료에 대한 전자빔 조사 조건은 조사 시엔 $1.13 \times 10^6 \text{ e}^-/\text{nm}^2 \cdot \text{sec}$ (HVEM current density로서 $510 \text{ pA}/\text{cm}^2$)의 dose rate로 시료에 조사하여 시료의 상전이 거동을 관찰하였고 빔 조사 영향을 배제한 초기 gibbsite의 관찰은 빔을 형광스크린 영역까지 펼친 뒤 $4 \times 10^3 \text{ e}^-/\text{nm}^2 \cdot \text{sec}$ (HVEM current density로서 $10 \text{ pA}/\text{cm}^2$) 이하의 dose rate로 시료에 빔이 조사되는 조건에서 관찰하였다. Gibbsite의 상전이가 일어나는 임계 dose rate는 약 $1 \times 10^6 \text{ e}^-/\text{nm}^2 \cdot \text{sec}$ 로서 상전이 거동은 시료에 조사된 total dose량에 관계하기 때문에 임계 dose rate보다 현저히 낮은 조건에서 관찰하면 장시간의 빔 노출에도 gibbsite는 변화를 일으키지 않는다.

시료의 고분해능 분석은 초고전압 투과전자현미경(HVEM, JEM-ARM1300S, JEOL)을 이용하였고 초기 시료의 유동과 electrostatic charging의 영향이 감소할 때까지 약 40분간 저배율 저 dose rate 하에서 beam showering을 실시한 뒤 빔 조사시간에 따른 미세구조 변화를 관찰하였다. 시료에 대한 빔 조사 시점과 빔 조사 후에 나타나는 oxygen의 EELS 관찰, 그리고 빔 조사 후 시료에 대한 thickness mapping 및 elemental mapping은 HVEM에 장착된 post-column imaging filter(HV-GIF, Gatan)를 활용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

임계 dose rate($1 \times 10^6 \text{ e}^-/\text{nm}^2 \cdot \text{sec}$) 이상으로 gibbsite에 전자빔을 조사하면 gibbsite는 초기의 급격한 구조 붕괴와 함께 α -alumina로의 전이가 수분 내에 이루어지고 이후 γ -alumina가 형성되며 장시간의 빔 노출에 의해 σ -alumina로의 구조 전이가 점진적으로 일어난다. 이들의 구조변화는 단속적으로 변화되는 것이 아니라 서로의 구조를 포용하면서 외부 환경에 대해 어느 정도 수용범위를 갖고 변화된다. Fig. 1에 빔 조사시간에 따른 회절 패턴의 변화와 상 동정 결과 분석된 전이상들을 나타내었다. 이미 언급한 대로 초기 수분내의 급격한 구조 변화 이후 점진적인 전이구조 변화가 일어나는데 약 90분까지 전자빔을 조사할 경우 α - 및 γ -alumina가 주요 구성상으로 존재한다. 130min 이상의 조사 시간에선 γ -alumina에서 σ -alumina로의 구조 전이가 일어나고 있으며 이들의 common planar spacing으로서 1.4 \AA 의 (440)면을 중심으로 구조가 바뀌는 것을 알 수 있다. γ -alumina의 (440)면에선 Al-O 사면체 구조에 의한 결합이 이루어지고 있으며 Al-O 팔면체로 이루어진 면일 경우보다 Al-O 결합 밀도가 낮기 때문에 이들 면을 통한 구조 재배열이 용이하여 이들 면을 common plane으로 하여 전이구조가 변화되는 것으로 사료된다. 이것은 다음에 나타낼 고분해능 분석 결과와도 상응함을 보여준다. 상전이 과정동안의 이들의 방향관계는 $[001]_{\text{gibb.}} // [001]_x // [111]_y \sim [110]_o$ 인 관계를 나타낸다.

α -alumina상은 hexagonal 구조이나 TEM으로 관찰할 때는 그 결정성이 매우 낮아 마치 비정질처럼 보여서 좋은 영상을 얻기가 힘든데 이것은 고분해능 관찰을 위해 빔을 집속하게 될 때 이미 빠른 구조 전이 과정을 겪고 있는 상태이기 때문이다. γ -alumina는 cubic 구조로 [111] 방향의 결정구조가 관찰되는데 이를 Fig. 2에 나타내었다. 빔 조사과정에서 진행되는 dehydroxylation과 이에 따른 mass loss에 의해 시료에는 void가 형성되며 common plane을 중심으로 결정의 모양뿐만 아니라 void의 모양 또한 hexagon의 형태를 이루고 있음을 볼 수 있다. 이들의 반응은 주로 시료의 표면부에서 이루어진다는 것을 추가적인 HREM 분석을 통해 알 수 있었는데 이에 따라 시료의 두께가 두꺼울수록 gibbsite sheet layer들의 적층수가 많아지기 때문에 내부에 적층된 layer들은 전이 반응에 더디게 참여하므로 두꺼운 시료의 전이 반응이 지연되는 이유를 알 수 있었다. 만약 gibbsite sheet layer에 수직한 방향 즉 [hk0] 방향에서 빔을 조사하면 약한 결합을 하고 있는 intra-layer hydroxyl ion의 급격한 dehydroxylation으로 훨씬 더 빠른 구조 전이가 일어나게 된다. 또한 고가속 전압에 의한 e-beam sputtering 효과 또한 시료의 표면에서 일어나므로 전이반응 진행을 보조하는 효과로 함께 고려할 수 있다.

γ -alumina는 130분 이상의 계속되는 전자빔 조사에 의해 (440) common plane을 채널로 해서 cubic 구조인 σ -alumina로의 점진적인 구조 변화가 일어나는데 이들의 방향관계는 앞서 언급한 대로 [111] γ -alumina를 기준으로 [110] σ -alumina가 정확하게 평행하지 않고 기울어진 양상을 나타낸다. 이것은 Al-O 사면체 및 팔면체 구조의 재배열 과정에서 전이 초기 단계만큼 이들의 유동성이 확보되지 않고 변위에 필요한 에너지뿐만 아니라 축적된 변형에너지를 극복해야 하기 때문으로 사료된다. Fig. 3에 σ -alumina가 형성되는 부분을 나타내었는데 γ -alumina의 (440)면을 전이 채널로 하여 σ -alumina가 형성되기 시작한다는 것을 알 수 있다. 빔조사 시에 기록된 회절자료에는 잘 나타나지 않았으나 in-situ heating 실험 시 γ -alumina \rightarrow σ -alumina의 나노 결정화 과정동안 회절자료엔 1.4Å과 2.8Å에서 diffuse hexagon scattering 패턴을 관찰할 수 있는데 이는 국부적인 빔조사 경우와는 달리 전체적인 시료 가열로 인해 시료 전역에 걸쳐 hexagon 형태의 결정과 void가 형성되고 해당 면을 common plane으로 다른 전이상으로의 구조 변화가 진행되기 때문으로 사료된다. 이에 대한 in-situ heating시의 고분해능 분석은 추가적으로 수행될 예정이다.

전이 구조로의 반응은 주로 시료의 표면에서 일어난다고 언급하였는데 만약 두께가 얇은 시료의 edge 부분을 관찰할 경우 시료 edge 부분은 동일한 조사시간동안 더 빠른 구조 전이가 일어날 것이기 때문에 dehydroxylation이 훨씬 더 많이 진행되어 해당영역에서 oxygen의 밀도가 높을 것으로 예상할 수 있다. 따라서 EELS의 oxygen K edge로 elemental mapping을 하고 시료의 두께를 normalization하여 빼준다면 edge 부분에서 훨씬 더 brightness가 높게 나오게 될 것으로 기대할 수 있다. 즉 elemental mapping과 함께

반응이 진행된 oxygen의 분포를 상대적으로 나타낼 수 있을 것이다. Fig. 4에 이에 대한 결과를 나타내었는데 (a)는 oxygen에 대한 elemental mapping결과이고 (b)는 elemental mapping 결과에 시료의 thickness map ($t/\lambda = -\ln(1+I_0/I_p)$)의 signal intensity를 normalization 시켜서 그 값을 빼준 결과이다. 따라서 Fig. 4(b)는 두께 영향을 배제한 oxygen의 밀도를 나타낸다고 생각할 수 있고 edge 부분에서 dehydroxylation이 훨씬 더 많이 진행되었음을 상대적으로 나타낸다고 볼 수 있다. Fig. 4의 (c) 및 (d) 결과는 aluminum에 대한 결과로서 aluminum 역시 hydroxylation이 진행됨에 따라 밀도가 증가하기 때문에 oxygen의 경우와 유사한 양상을 나타낸다.

본 연구의 결과로부터 전자빔 조사에 의한 gibbsite의 상전이 거동은 gibbsite \rightarrow x-alumina \rightarrow γ -alumina \rightarrow σ -alumina의 과정을 거쳐 진행되며 이들의 방향관계는 $[001]_{\text{gibb.}} // [001]_x // [111]_{\gamma} \sim [110]_{\sigma}$ 인 관계를 나타낸다. 전이반응은 정성적으로 초기의 급격한 dehydroxylation 과정과 점진적인 dehydroxylation 과정에 이어 전이상의 nano-crystallization이 이루어진다고 분류할 수 있고 γ -alumina 이후의 전이상의 전이 구조 변화에는 1.4 Å의 (440) common plane이 전이 채널로 관여하며 이러한 전이 반응은 주로 시료의 표면에서 일어난다는 것을 알 수 있었다.

References

- [1] Kogure T, J. Am. Ceram. Soc., 82(3) : 716-720, 1999.
- [2] Egerton RF, Malac PLM, Micron 35 : 399-409, 2004.
- [3] Kim YM, Jeung JM, Lee S, Kim YJ, Korean J. Electron. Microsc., 32(4) : 311-317, 2002.

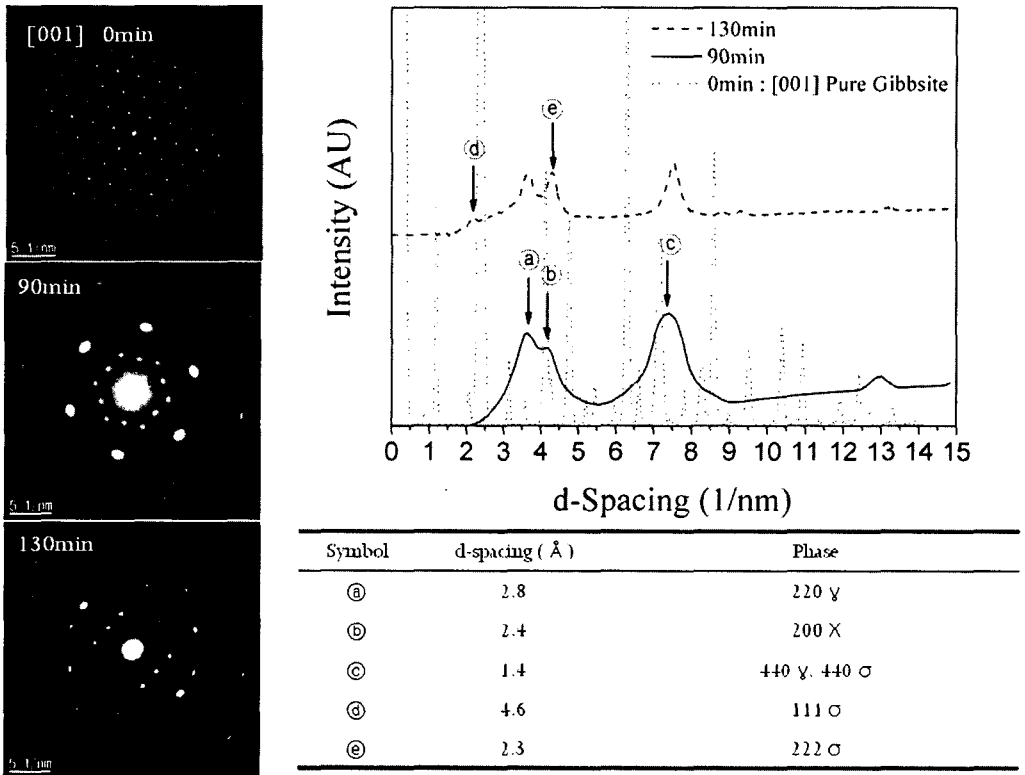


Fig. 1. SADPs with respect to e-beam irradiation time (0min, 90min, and 130min) and the radial intensity distribution profile corresponding to rotational average of the SADP, respectively. Major transition phases are consist of α -, γ -, and σ -alumina during overall irradiation.

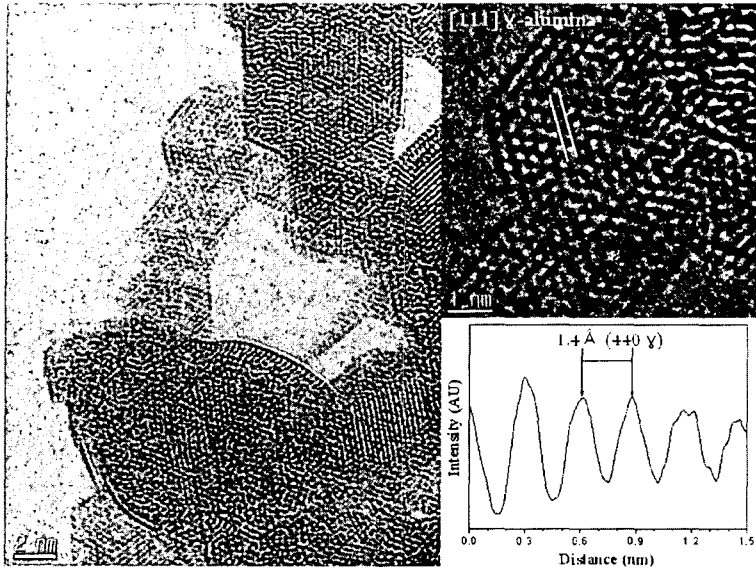


Fig. 2. HVEM image of [111] γ -alumina phase in the irradiated area (enlarged image). Common planar spacing (1.4 \AA) over the whole transition phases indicates (440) plane of γ -alumina phase here.

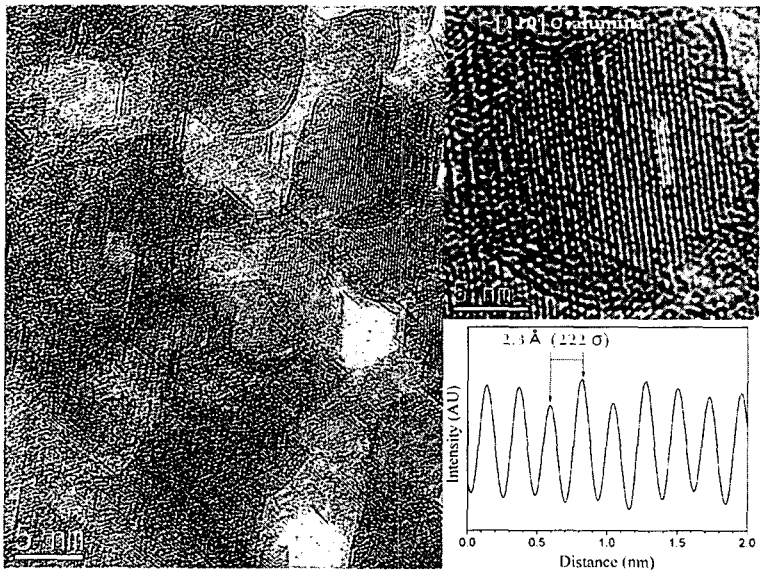


Fig. 3. HVEM image of [110] σ -alumina phase in the irradiated area (enlarged image). Planar spacing (2.3 \AA) indicates (222) plane of σ -alumina phase.

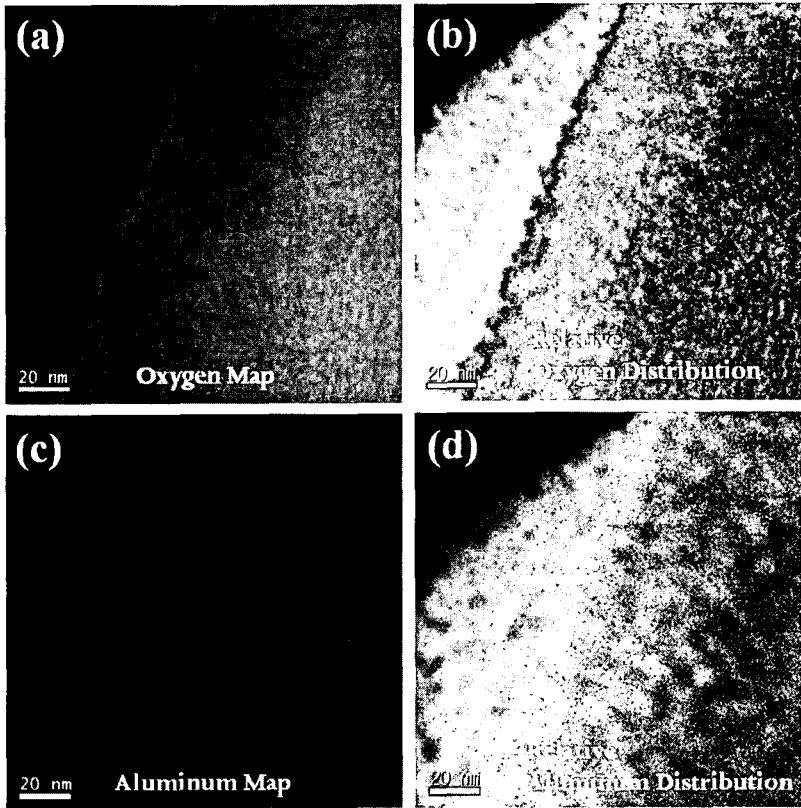


Fig. 4. Elemental maps (a, c) of the irradiated specimen area using GIF-EELS and relative elemental distribution (b, d) after elimination of thickness effect. In the thin specimen area, the oxygen intensity is strong as shown in (b), which means the extent of dehydroxylation is larger than that of the thick area. The aluminum intensity in (d) shows the similar trend to the oxygen intensity probably due to its density increase by mass-loss of hydroxyl ions in the thin area.