



## 이온빔 조사법을 이용한 극한재료의 개발

글 \_ 원종한  
한국기초과학지원연구원

### 1. 서론

2011년 3월 11일 오후 2시 45분 일본 도쿄로부터 북동쪽 370 km 떨어진 태평양 앞바다에서 진도 8.8 규모의 지진이 발생하였다. 발생한 지진에 의한 진동은 후쿠시마 제 1원자력발전소의 1,2,3호기와 제 2원자력발전소의 1,2,3,4호기를 멈추게 하였고, 이로부터 52분 후 10 m 가 넘는 해일이 후쿠시마 연안을 덮쳐버려 후쿠시마 제 1 원전에 있는 6기의 원자력 발전소가 침수되어 버리고 말았다. 이렇게 침수된 발전소는 이로 인하여 전원은 끊겨져 버렸고 원자로의 냉각시스템을 작동시키는 발전기를 멈추게 되었으며, 비상용 발전기마저도 작동을 하지 못하게 되었다. 진도 8이 넘는 거대한 지진에서도 무너지지 않았던 발전소는 냉각시스템을 작동시키는 작은 발전 설비의 고장으로 차츰 무시무시한 무기로 변하기 시작하였다. 제대로 냉각이 되지 못한 원자로의 연료봉은 차츰 차츰 가열되기 시작하였으며, 2000도가 넘는 열은 물을 분해시키고 분해된 물에서 발생된 수소들이 모이면서 급기야 폭발하기에 이르렀다. 이 폭발로 인하여 원자로의 지붕과 외벽은 날아갔으며, 원자로의 내부가 녹아내려 방사성 물질이 다량 함유된 냉각수와 함께 세슘이 다량으로 누출되고 말았다. 국제원자력기구(IAEA)는 후쿠시마 원전사고를 최고 등급 7 등급(1986년 체르노빌에서 발생한 원전사고)의 바로 밑에 단계인 6등급으로 분류를 하였다. 그로부터 2년이 넘게 지난 지금도 이 지역은 사람이 살수 없는 황량한 지대로 남아 있으며, 일본 정부도

2050년까지 장기적으로 연료봉 추출, 오염수 처리시설, 원자로 폐로 작업등을 추진 할 것이라고 한다. 이렇게 거대한 지진과 같은 천재지변(天災地變)은 인간이 조절 할 수 있는 능력밖의 일이라고 사람들은 말한다. 하지만 역사에서 보듯이 사람들은 자연과 맞서서 싸워왔고, 이를 극복해 나아가면서 문명을 발전시켜 나가 왔다. 그리고 이러한 문명의 발전에 과학기술의 발달은 꼭 필요한 요소 중의 하나였다.

과학과 기술의 발달로 인하여 모든 전자기기 및 에너지 관련 장치의 효율이 획기적으로 좋아지고 있다. 물론, 인구의 증가와 생활의 질이 향상되면서 에너지의 수요는 꾸준히 증가하고 있다고 있다. 하지만, 이렇게 무더운 여름날 전기의 부족으로 인하여 문명의 이기인 에어컨을 쓰지 못하고 전기를 아껴야만 하는 우리의 현실은 참으로 안타깝게 느껴진다. 재료를 전공한 한 사람으로서 재료학적인 측면에서 지금 문제가 되고 있는 원자력발전설비의 중단으로 인한 전기부족현상을 바라본다면 크게

1. 내구성이 다된 재료들의 교환에 의한 원전설비의 가동중단
2. 부적합한 설비재의 사용으로 인한 안정성의 문제로 인한 가동중단

으로 볼 수 있다. 이와 같은 문제들은 필요한 전력 수요에 대한 선제적 대처와 장비교체수명의 정확하게 예측함하고 이에 대한 신속한 대응 그리고 성실하고 정직한 사람들의 진실한 노력으로 충분히 극복될 수 있다고 생각한다. 하지만, 일본에서 벌어진 원자력사고처럼 사람이



어찌 할 수 없는 지진과 천재지변에 의한 사고가 우리나라에서 벌어지지 않을 것 이라고 장담하는 사람은 아마도 없을 것이다. 그러므로 불가항력적인 상황에 선제적으로 대처할 수 있는 기술개발의 필요성이 절실히 요구되어지고 있다. 어떠한 상황에서도 안정성을 보장하는 재료를 발굴하고 현재의 시스템에 적용시킴으로서 내구성을 획기적으로 향상시키는 것에 대한 연구, 이러한 연구가 일본의 사태에서 보는 것과 같은 비극적인 일을 예방할 수 있으며, 에너지 효율을 극대화하여 에너지 문제를 해결할 수 있는 대안으로 대두되고 있다.

## 2. 본론

### 2.1. 극한재료와 이온빔 조사

외부에서 어떠한 재료에 가해지는 변수인 온도(temperature), 열 유동(heat flux), 입자 유동(particle fluxes), 압력(pressure), 전자기장(electro-magnetic fields), 화학적 환경(chemical environment), 기계적 하중(mechanical loading) 등이 극한적으로 가해지거나 변화하였음에도 불구하고 안정적으로 재료가 본래 가지고 있는 물성을 발현할 수 있는 신재료의 개발에 대한 연구가 최근 미국 [Extreme materials Institute (Johns Hopkins), MATextreme (ORNL), MARIE (LANL)]과 서구 유럽을 중심으로 활발히 진행되어지고 있다. 극한 상황에서 재료가 가지고 있는 고유의 물성을 변치 않으며, 기존의 재료에 비하여 그 성능이 월등한 신재료, 이를 극한재료(Materials in Extreme 또는 Extreme Materials)라 부르고 있으며, 이러한 극한재료의 연구와 개발은 차세대 산업동력인 핵융합발전소, 우주산업 등에 있어서 필수불가결한 요소이다. 재료에 가해지는 극한상황을 만드는 방법으로는 여러 가지가 있으나 그 중 가장 손쉽게 극한상황을 만들 수 있는 방법 중의 하나는 중성자( $n^0$ ), 양성자( $p^+$ ), 전자( $e^-$ ), 이온 등의 입자를 가속시켜 재료에 조사시키는 에너지입자조사법(energetic particle irradiation)이 있다. 여러 가지 입자들 중에서 이온을 가속시켜 조사하는 이온빔조사법(ion beam implantation 또는 ion beam irradiation)은 오래전부터 많은 연구가 진행되어져 왔으며<sup>1-5)</sup> 상업적으로

도 상용화되어 사용되어지고 있다. 상업적인 사용은 1970년 말에서 1980초에 반도체 공정에서 p-n 열전소자를 만들기 위한 방법으로 시작이 되었으며<sup>6)</sup>, 현재에도 반도체 산업에 있어서 불순물을 도핑 시키거나, SOI 공정에서 산화실리콘층( $SiO_2$ )을 만드는데 유용하게 사용되어지고 있다. 또한 이온빔조사법은 반도체 산업뿐만 아니라, 초경공구를 제조할 때 경도를 증가시킬 목적으로 표면에 이종의 이온을 주입시켜 특성을 개질시키기도 하며, 투과전자현미경에서 시료를 제작하기 위하여 사용되는 집속이온빔 장치(Focused Ion Beam, FIB) 또는 이온연마기(Ion polisher)등에도 응용되고 있다. 이와 같이 국내의 여러 반도체 관련업체 또는 산업체에서 이러한 장치를 많이 사용하고 있으나, 이온빔 조사법을 이용한 극한재료의 개발에 이 방법을 이용한 국내의 사례는 거의 찾아보기 힘들다.

Fig. 1은 기본적인 이온빔가속 시스템의 개략도를 보여주고 있다. 이온빔 가속기의 기본적인 구성은 1) 원하는 이온을 발생시키는 이온원(ion source), 2) 발생된 이온 중에서 필요로 하는 이온만을 골라내는 분리자석(analyzer), 3) 분리된 이온을 가속시키는 가속기(accelerator), 그리고 선택된 이온이 일정한 에너지로 재료에 주사되는 부분인 4) 진공챔버(vacuum chamber)로 구성되어 있다. 통상의 경우, 가속되는 에너지는 10에서 100 keV

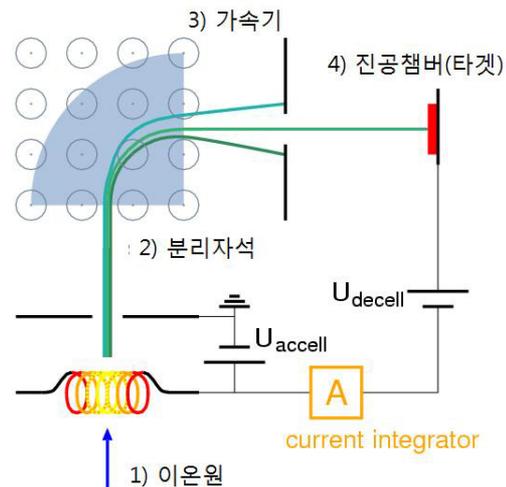


Fig. 1. 이온빔 가속 장치의 개략도



정도의 이온이 사용되고 있으며, 높은 에너지의 가속을 필요할 경우 약 5~10 MeV의 이온 가속에너지를 가진 장치도 상용화 되어 있다.

에너지를 가지는 이온을 재료에 조사시켰을 경우 일어나는 현상으로는 1) 결정학적변형 (Crystallographic damage), 2) 변형복원 (damage recover), 3) 비정질화 (amorphization), 4) 스퍼터링(sputtering), 5) 이온채널링 (Ion channelling) 등이 있으며, 극한재료의 개발에 있어서 밀접하게 관련되어 있는 현상은 결정학적 변형과 변형복원 그리고 비정질화를 들 수가 있다. 왜 우리가 이온빔 조사법을 극한재료의 개발에 이용하는 가를 이해하기 위하여서는 우선 원자로 내부에서 일어나는 반응에 대한 이해가 필요하다. 현재 우리가 사용하는 원자로에서 에너지를 얻기 위하여 사용하고 있는 방식은 Fig. 2에서 보는 것과 같이 핵분열(nuclear fission)을 이용한 방법이다. 이를 간략하게 설명하자면, 아래에서 설명하는 것과 같이 원자반응로의  $^{235}\text{U}$ 는 중성자를 흡수하여 두개의 다른 원소로 분리되면서 2개의 새로운 중성자와 결합에너지를 방출하는 핵분열을 연속적으로 진행하게 된다 (Fig. 2).



이렇게 방출된 에너지( $202.5 \text{ MeV} = 3.244 \times 10^{11} \text{ J}$ )는 물을 가열시켜 터빈을 돌림으로써 우리가 필요로 하는 전기를 발생시킨다. 그리고 이러한 발생된 열에너지 이외에 두 개의 다른 원소로 분리된 원자들 (핵분열편, fission fragments)은 에너지를 가진 가속된 입자들으로써 원자로를 구성하는 핵연료봉(nuclear fuel)과 연료봉을 둘러싸고

있는 피복제 (cladding)에 부딪치게 된다. 이러한 현상으로 인하여 핵연료봉과 피복제는 다양한 형태의 결정학적, 기계적 구조적 변화를 가지게 되는데, 그 대표적인 예가 Fig. 3에서 보는 것과 같이 분열원자들의 지속적인 연료봉과의 충돌로 인하여 발생된 결합들이 모여서 만든 빈 공간(void)의 응집과 그로 인한 체적변화로 나타나는 재료의 깨어짐(crack) 현상이다.<sup>7)</sup> 이러한 현상들이 발생하게 되면 사용되는 피복제 또는 연료봉의 기계적 물성이 현격히 저하되어서 파괴거동을 일으키게 되므로 연료봉의 연소율이 현격하게 저하되게 되며, 피복제의 내구성 저하로 인하여 자주 교체를 해주어야 한다. 또한 핵폐기물을 저장하는 재료로 쓰이는 재료 (wasteform)에서 이러한 현상이 발생되게 되면 핵폐기물이 누출될 가능성이 커지기 때문에 핵폐기물의 안정적 처리를 장담하기 어렵게 됨은 물론, 이로 인한 심각한 사회적 문제를 야기 시키게 된다. 그러므로 이러한 현상들을 막고 차세대 재료를 개발하기 위한 여러 가지 극한재료의 개발이 미국, 유럽, 인도, 일본과 같은 핵선진국을 중심으로 활발히 진행되고 있으며, 차세대 원자로인 고속원자로(fast reactor)나 핵융합로 (nuclear fusion reactor)의 개발에 있어서 이러한 기술개발은 꼭 선행되어야 할 과제이기도 하다. 이러한 극한재료의 개발을 위해서는 핵분열편들과 재료와의 상호반응 연구가 필요하며, 이를 위해서는 실제로 원자로 내부에서 일어나는 현상을 재현하는 실험이 필요하게 된다. 이 실험에 있어서 가장 좋은 실험 방법은 실제로 한국원자력연구원에서 보유하고 있는 하나로 원자로와 미국 아이다호 국립연구소(Idaho National

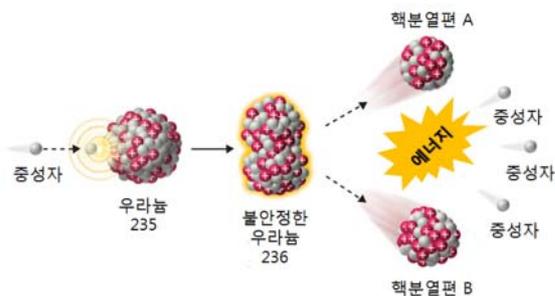


Fig. 2.  $^{235}\text{U}$ 의 핵분열 모식도

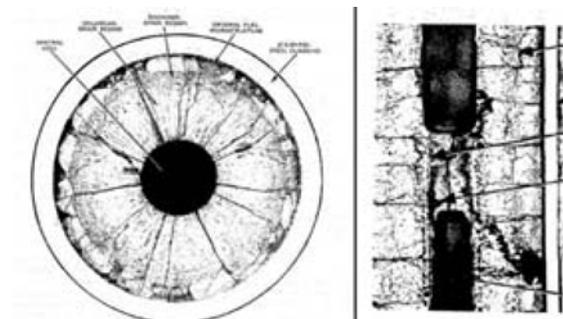


Fig. 3. 핵 연료봉 연소 후 단면사진.



Laboratory)의 Advanced Test Reactor(ATR)와 같이 실험용으로 만들어진 핵 반응로에서 실제 실험하고자 하는 재료를 넣어서 테스트 하는 것이지만, 이러한 실제 원자로에서 테스트한 시료의 경우, 그 실험의 조건이 한정되어 있고 실험에 걸리는 시간이 길며, 방사능에 직접적으로 노출이 되어 있는 시료를 사용해야하기 때문에 연구를 위한 시료 전처리 과정 또한 방사능에 사람이 노출되지 않도록 세심한 주의가 필요하게 되면 이를 위해서는 고가의 별도 시료처리를 위한 실험실이 필요로 하게 된다. 하지만 이온빔 조사법의 경우, 가벼운 원소 (H, Z=1)에서 무거운 원소(Au, Z=79)에 이르기 까지 다양한 종류의 이온을 실험에 이용할 수 있고, 이온가속기의 가속 에너지를 변화시키거나 각 이온의 전하량을 조절함으로써 (예, 가속에너지가 3 MeV 일때, 최종이온빔가속에너지  $Au^{1+}=3\text{ MeV}$ ,  $Au^{2+}=6\text{ MeV}$ ,  $Au^{3+}=9\text{ MeV}$ ) 시료에 조사되는 이온의 에너지를 바꿀 수 있어 다양한 연구목적에 필요한 에너지를 가진 이온빔을 손쉽게 만들 수 있음으로 실제 원자로에서 발생하는 현상을 재현할 수 있다. 마지막으로 가장 중요한 것은 이온빔 가속기에 의한 재료의 실험은 방사능에 대한 위험이 없기 때문에 통상의 실험실에서 시료의 전처리와 관찰이 가능하다는 것이다.

### 2.1. 세라믹 극한재료의 발굴<sup>8-15)</sup>

극한재료의 개발 및 연구에 있어서 지금까지는 다루기 쉽고 미세구조의 컨트롤이 비교적 용이한 금속소재에 대한 연구가 활발히 진행되어져 왔다. 하지만 금속재료는 열적, 화학적 취약성 때문에 차세대에서 원하는 극한재료의 개발에 있어서는 그 한계를 보여주고 있다. 이와는 다르게 세라믹소재는 금속소재나 타 소재에 비하여 내열성, 내화학성, 내마모성 등이 매우 좋은 소재로서 예전부터 기대되어져 왔다. 하지만 소결체 제조의 어려움, 그리고 소결체 가공의 어려움으로 인하여 그 연구가 비교적 금속에 비하여 더디었다. 최근 들어서 여러 가지 첨단 소결법의 개발과 가공기술의 발달 그리고 최신 분석기술을 개발로 인하여 세라믹 극한재료에 대한 연구가 진행되어지고 있으며, 그 결과, 차세대 극한재료로 새롭게 주목을

받고 있다. 여러 가지 세라믹소재들 중에서 질화물, 탄화물, 붕화물과 같이 내열성, 고강도, 내화학성인 난소결성 재료의 세라믹소재가 극한재료물질로 많은 주목을 받고 있지만, 우리가 친숙하게 알고 있는 금속-산소의 결합을 가지는 산화물재료 또한 그 재료가 가지는 구조적 특별함 때문에 차세대 원자력발전에 이용될 소재로서 각광을 있다.

산화물재료의 경우, 결정구조학적으로 보면 그 산화도에 따라서 여러 가지 다른 상(phase)을 가지게 되며 이에 따른 결정구조 또한 다양하다. 이렇게 다양한 상과 구조를 가지는 산화물을 자세히 들여다보면 의외로 간단한 구조적 공통점을 가지고 있으며, 이를 쉽게 분류할 수 있는 규칙성을 가지고 있음을 알 수 있다. 금속 양이온 (M) 이 가지는 전하값은 결합하는 산소(O)의 개수에 따라서  $M^{1+}$ ,  $M^{2+}$ ,  $M^{4+}$  를 가지게 되며 그 화학식과 결정구조는 다음과 같다.

M : M<sub>2</sub>O : MO : MO<sub>2</sub>

M: 면심입방구조 (face centered cubic, fcc)

M<sub>2</sub>O; antiflourite 구조

MO: rock salt 구조

MO<sub>2</sub>: flourite 구조

다시 이 구조를 특정한 결정방향, 즉 금속층(M)과 산소층(O)이 구분될 수 있는 입방구조의 [211]에서 바라보게 되면 일정한 규칙을 가지는 막구조(layered structure)로 형성되어 있는 것을 알 수 있는데, 아래에서 보는 것과 같이 금속층과 산소층이 주기적으로 배열을 가지고 있다. 이러한 구조를 막적층모델 (Layer stacking model) 이라고 한다.

fcc M ; M M M M M M M M M M

antiflourite M<sub>2</sub>O : M M O M M O M M O M O

rock salt MO : M O M O M O M O M O

flourite MO<sub>2</sub> ; M O O M O O M O O M O O

이러한 주기적 막구조는 위에 언급한 간단한 산화물 이외에 M<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(M<sup>2.66+</sup>), M<sub>4</sub>O<sub>7</sub>(M<sup>3+</sup>), M<sub>7</sub>O<sub>12</sub>(M<sup>3.43+</sup>), M<sub>4</sub>O<sub>7</sub>(M<sup>3.5+</sup>), M<sub>7</sub>O<sub>13</sub>(M<sup>3.71+</sup>)와 같이 구조가 더욱 더 복잡해지는 화합물의 경우에도 적용이 될 수 있다. 그리고 이렇게



복잡한 산화물의 경우, 금속 양이온과 산소 음이온의 전하균형이 이루어지지 않기 때문에 실제로는 기본적인 구조에서 보여주는 단순입방(cubic)의 구조가 아닌, 단사(monoclinic), 사방(orthorhombic)과 같은 매우 복잡한 결정구조를 가지게 되며, 이로 인하여 그 막구조 위에서 주기성을 가지는 금속양이온(cation)의 결합이 존재하거나, 산소음이온(anion)이 조금씩 결합되어 있는 결합구조(defected structure)를 가지도 있는 것을 알 수 있다 (Fig. 4, Fig. 5).

이러한 외부적인 요인에 의한 결합이 아닌 그 재료 자체가 가지고 있는 구조적 결함을 가지고 있는 재료는 이온빔 조사에 의한 극한재료의 연구에 가장 집중적으로 연구가 진행되고 있는 재료중의 하나이다. 외부에서 조사되는 에너지를 가지는 입자는 타겟 물질과 충돌하면서 빈자리(vacancy)와 격자간 원자(interstitial)로 이루어진 Frenkel 결함이라는 점결함들(point defects)을 형성하게 된다. 계속되는 외부 자극에 의하여 많은 양의 결함들이 생성이 되면 아래와 같이 서로 상쇄되어서 구조적인 변화를 생기지 않은 경우(1)도 있지만 대부분의 경우 (2)와 (3)과 같이 점결함에서 선결함(line defect, dislocation)으로 선결함에서 재료의 파괴에 이르는 심각한 구조적 변화(void, bubble, cavity)를 보이게 된다.

	결함종류	생성물	재료특성
(1)	빈자리+격자간 원자	변화없음	변화없음
(2)	빈자리+빈자리	선결함, 공극	나빠짐
(3)	격자간 원자+격자간 원자	선결함, 파괴	

통상적으로, 완벽한 결정구조를 가지는 구조에서는 재료자체가 외부에서 들어오는 충격을 이기지 못하게 되면 위에서 설명한 것과 같은 결함들을 형성하게 된다. 하지만, 복합산화물재료의 경우 Fig. 5 에서 보는 것과 같이 산소막 구조에 결정구조가 일정한 주기로 빈자리 (oxygen ordering structure)를 가지고 있어 외부에서 유입되는 열이나 충격에 의하여 생성된 Frenkel 결함들이 (2)와 (3)의 결함을 만들기 이전에 에너지 상태가 더 낮은 주위에 존재하는 빈 공간을 우선적으로 채우기 시작함으로써 외부에서 들어오는 많은 에너지를 재료자체의 결함구조가 먼저 흡수하게 되어 재료물성을 저하시키는 치명적인 거대결함인, 면결함이나 선결함을 생성시키는 시간을 늦출

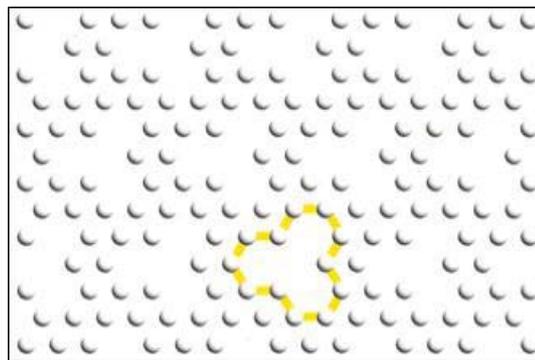


Fig. 4.  $M_2O_3$  bixbyite 구조에서의 산소층 결합 구조 (wishbone kagome lattice).

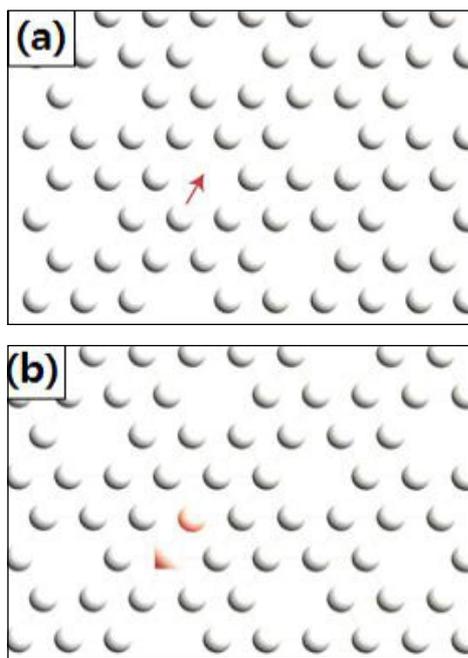


Fig. 5. 산소막 (Oxygen layer)에서 주기적 산소결함구조와 원자의 이동.

수 있어 재료의 내구성을 획기적으로 향상시킬 수 있게 된다.

앞서 말한 것과 같이 재료 자체가 주기적인 결함구조를 가지고 있는 경우, 이러한 결함구조가 외부에서 오는 에너지에 의해 생성된 격자 간 원자가 받아들여 본래 결합구조에 의해 생성되어져 있던 결함주기성을 잃으면서 외부에서 가해지는 에너지를 흡수하고 전체적인 구조변화를 최소화하여 안정한 재료특성을 유지하게 한다. 이



러한 현상을 구조적변화를 규칙-불규칙변환(order-disorder transformation)이라고 부르며, 이러한 규칙-불규칙변환은 우리가 늘 많이 사용하고 있는 재료의 상평형도에서도 쉬게 확인 할 수 있다. 특히, 이온빔 조사법은 온도-조성 상평형도에서 온도의 증가에 따른 상변화를 직접적인 재료의 가열 없이 재현할 수 있는 특징을 가지고 있어서 미지의 재료에 대한 이온빔 조사특성을 파악하여 극한재료를 발굴하는데 유용하게 쓰여 지고 있다.

Fig. 6은  $A_2O_3$ (A=La~Sc, sesquioxides)와 지르코니아( $ZrO_2$ )의 온도-조성 상평형도(T-C phase diagram)이다. 양이온의 A 원소가 La에서 Sc까지 이온의 크기가 작아지는 순으로 나열이 되어 있는데, 크기가 가장 큰 양이온인 La의 경우 2:2:7의 조성을 가지는 pyrochlore상(P상)이 안정상이며, 이 상은 규칙-불규칙 변환이 없이 재료가 녹는 온도까지 안정상으로 존재한다. 이온의 크기가 La보다 작은 Dy의 경우, Fig. 7에서 보는 것과 같이 (a)의 이상적인 구조를 가진 fluorite상이 아닌, (b)에서 보는 것과 같이 양이온의 자리에 Dy 이온과 Zr 이온이 골고루 섞여서 분표를 하고 있고 산소음이온의 자리는 공공(네모)을

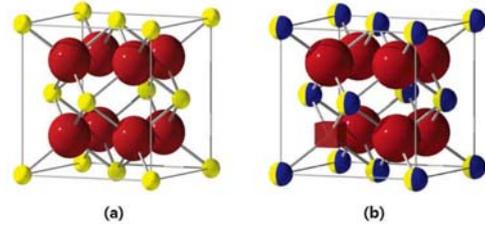


Fig. 7. 이상적인 fluorite구조와 산소결함 fluorite구조의 단위구조

가지는 결함 구조 (fluorite structure derivative crystal structure)가 안정상으로 존재를 하게 되며, 마지막으로 Dy보다 작은 이온크기를 가지는 Er, Yb, Lu, Sc 원자들은 4:3:12의 조성을 가지는 delta상(D-상)이 상온에서 안정상으로 존재를 하게 된다. 상평형도에서 보는 것과 같이 가열 또는 이온주사를 재료에 가하게 되면 온도나 이온빔조사가 증가함에 따라서 La를 포함한  $La_2Zr_2O_7$ 의 경우 규칙-불규칙변환이 없이 직접적으로 비정질화(용융)가 이루어지며,  $A_2Zr_2O_7$  (A=Sm, Gd)의 경우 P상에서 F상으로의 규칙-불규칙변환, 그리고  $Dy_2Zr_2O_7$ 은 결함 구조를 가지는 F상 자체의 규칙-불규칙변환, 그리고 변환 마지막으로  $A_2Zr_2O_7$ (A=Er, Yb, Lu, Sc)의 D상은 F상으로 규칙-불규칙변환을 일으키게 된다. 그럼으로 앞에서 언급한 것과 규칙-불규칙 변환에 의한 내방사성 강화이론을 적용하면 실제로 이온빔조사와 같은 실험을 하지 않고도 손쉽게 규칙-불규칙 변환을 하지 않은  $La_2Zr_2O_7$ 이 가장 약한 내방사성을 가지고 있으며,  $Dy_2Zr_2O_7$ 과 같이 산소 음이온의 규칙-불규칙변환을 하며 Dy와 Zr의 양이온들이 서로 치환 가능한 재료가 가장 강한 내방사성을 가지고 있음을 알 수 있다. 실제로 실험적인 데이터를 통하여 보게 되면 재료의 내방사성은 La를 가진  $La_2Zr_2O_7$ 이 5.5 dpa (displacement per atom; 1 dpa=외부충격에 의하여 이탈된 격자의 원자가 시간이 지남에 따라서 다시 자신의 위치로 되돌아 갈수 없게 되는 값)으로 가장 낮은 내방사(radiation tolerance) 특성을 보였으며, 반면에  $Dy_4Zr_3O_{12}$ 는 55 dpa의 가장 좋은 특성을 보여주고 있다.

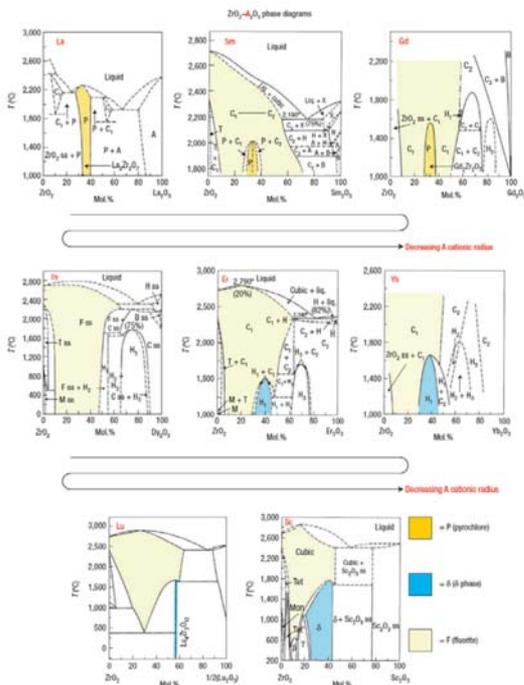


Fig. 6.  $A_2O_3$ 와  $ZrO_2$ 의 온도(T)-조성(C)에 따른 상평형도

### 2.3. 세라믹재료의 미세구조 제어를 통한 내방사특성의 극대화<sup>16-20)</sup>

모든 재료는 극한의 변화에 따라 그 재료가 가지는 고



유의 한계치를 가지고 있고 아직도 그 한계의 최고치를 찾아내가는 연구는 계속 진행되어지고 있다. 일단 물성의 최고치를 가지는 재료가 발굴이 되고나면, 이 최고 물성치를 가지는 재료의 미세구조를 디자인함으로써 그 특성을 더욱더 증대 시키는 노력이 필요하다. 차세대 원자로에 쓰이는 재료를 개발하기 위해서는 약 300 dpa까지 외부충격에 견딜 수 있어야 한다. 하지만 지금까지 연구된 재료들은 약 200 dpa의 충격에까지만 버틸 수 있다. 앞에서 서술한 바와 같이 세라믹 재료의 내방사 특성은 재료가 가지고 있는 고유의 결합구조에서 찾을 수 있으며, 이러한 구조를 인위적 디자인하여서 조절이 잘 되어진 비화학양론적인 물질을 만들 수 있다면, 그 물성은 재료가 가지는 고유의 물성치를 초월한 성능을 보여줄 수 있다.

SrTiO<sub>3</sub>는 페로브스카이트(perovskite) 구조를 가지는 재료로서 전자소재에 많이 응용되고 있으며, 비화학양론적인 구성을 가질 때 Ruddlesden-Popper (RP) 결합이라는 특별한 결합 구조를 가지게 된다. 이 결합 구조를 가지는 비화학양론적 SrTiO<sub>3</sub>는 화학식으로는 SrO(SrTiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>으로 표시 할 수 있으며, 정수 n (1,2,3...∞)이 증가함에 따라서 결합의 간격이 넓어지고 n이 무한대로 가게 되면 통상의 SrTiO<sub>3</sub> 구조를 가지게 된다. Fig. 8은 RP 결합을 가지는 투과전자현미경의 사진이다. (a)에서 보는 것과 같이 한 결정립 안에 수많은 선들이 존재하는 것을 알 수 있으며, (b)의 고분해능 사진에서 알 수 있듯이 이러한 선들은 정수의 n에 의하여 그 간격이 늘어나는 것을 보여준다. 위에서 설명한 세라믹 재료를 막구조이론으로 완벽한 결정의 SrTiO<sub>3</sub>을 설명하게 되면 SrO+TiO<sub>2</sub>+SrO+TiO<sub>2</sub> 반복적인 주기를 가지게 되는데 RP결합을 포함한 구조는 SrO-TiO<sub>2</sub>+(SrO+SrO)+TiO<sub>2</sub>와 같이 TiO<sub>2</sub>가 결합이 되어 있거나 SrO가 더 많은 구조를 가지고 있음을 알 수 있다. 그러므로 Z(SrO+SrO) > Z(TiO<sub>2</sub>+SrO)가 때문에 (c) HAADF 이미지에서 보는 것과 같이 RP 결합의 선이 더욱더 밝게 보이는 것이다. 이러한 RP 결합을 가지는 SrTiO<sub>3</sub>는 제조 공정 시 온도와 분위기를 조절하여서 결합의 양을 조절 할 수 있기 때문에 기존에 재료가 가지는 성능과 더불어 인위적으로 미세구조를 손쉽게

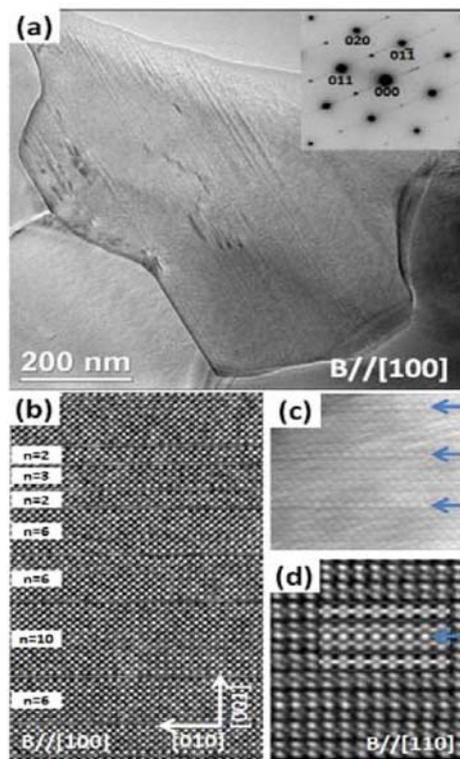
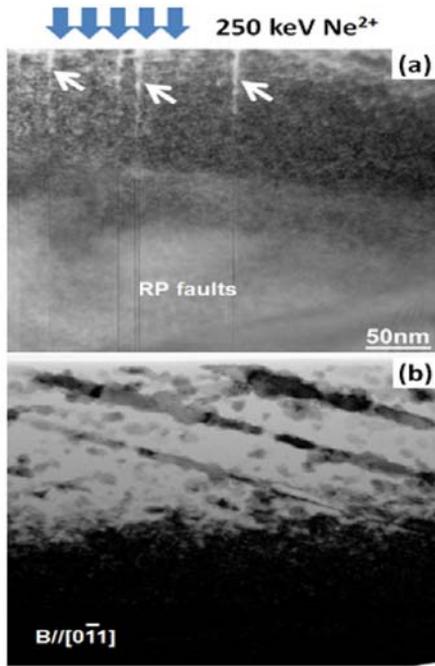


Fig. 8. 비화학양론적 SrTiO<sub>3</sub>의 전자현미경 이미지 (a) 저배율 암시야 상 (b) 고분해능 이미지, (c) HAADF STEM 이미지, (d) 고분해능 이미지와 전산모사 이미지.

게 제어 할 수 있는 장점을 가지고 있다.

지금까지 알려진 바로는 이러한 결합들의 가지고 있지 않은 SrTiO<sub>3</sub> 단결정의 경우, 이온빔을 조사했을 때 상온에서 약 0.3 dpa의 내방사 특성을 가지고 있다. 즉, 0.3 dpa 이상의 이온빔이 조사되었을 경우, 그 구조가 깨어지면서 결정화로 낮은 결정질 또는 비정질화가 된다. 하지만 RP 결합을 포함한 비화학양론적 SrTiO<sub>3</sub>의 경우는 결합을 가지지 않은 화학양론적 SrTiO<sub>3</sub> 단결정 보다 약 8배 이상이 강한 약 2.5 dpa 이상의 내방사 특성을 보여준다. Fig. 9는 이온빔을 조사하고 난 후 RP 결합을 포함한 SrTiO<sub>3</sub>의 비정질화를 투과전자현미경(TEM) 사진을 통해서 보여주고 있다. (a)에서 보는 것과 같이 RP 결합에서 먼저 비정질화(화살표)가 진행되어지는 것을 볼 수 있다. RP 구조와 같은 선결합의 경우, 이온빔조사에 의한 내방사 특성이 결정질 재료보다는 현저하게 낮다. 하지만 이러한 결합을 적절히 가진 재료의 경우, 이온빔 조



**Fig. 9.** 이온빔 조사된 후의  $\text{SrTiO}_3$ 의 전자현미경 이미지 (a) 이온빔 조사된 영역과 이온빔 조사되지 않은 영역에서의 RP결함의 명시야상 이미지 (b) 이온빔 조사 후 (6 dpa) 조사된 영역에서의 비정질(흰영역)과 결정질(짙은색 라인)의 명시야상 이미지.

사에 의하여 생성된 Frenkel 결함들을 선결함들이 먼저 선택적으로 흡수하게 됨으로 주위에 있는 결정구조에 전달되어야 할 결함의 수를 적게 만들어 줌으로서 국부적으로는 내방사성이 낮으나 넓은 영역에서 시스템을 볼 경우, 결함생성장소를 국한을 시켜줌으로서 무결점의 재료보다는 높은 에너지의 이온빔조사에 대하여서도 평균적인 구조의 안정성을 확보 할 수 있는 장점을 보여주게 된다. 그 결과 (b)에서 보는 것과 같이 약 6 dpa 이상의 이온빔 조사에 대하여서도 모든 재료가 비정질화 되지 않고 결정성을 지니게 된다. 이와 같이 극한재료의 발굴 뿐만이 아니라 재료의 미세구조를 디자인함으로 기존의 성질을 몇 배에서 몇 십 배까지 향상 시켜줄 수 있다.

### 3. 결론

위에서 설명한 바와 같이, 이온빔조사를 통하여 재료의 파괴거동을 살펴보는 실험은 아주 간단하며, 유용하

게 극한재료를 개발할 수 있는 방법 중에 하나이다. 물론 극한재료는 그 재료의 쓰임에 따라서 여러 가지 다른 방법으로 극한 특성을 평가하여야만 한다. 하지만 우리나라의 전력의 많은 부분을 책임지고 있는 원자력 발전과 차세대 에너지원으로 기대되고 있는 핵융합 발전소에 응용될 수 있는 극한재료의 연구와 개발에 있어서 이온빔 조사법을 이용한 매우 유용한 방법이며, 많은 투자가 이루어져야 할 연구 분야라고 할 수 있다. 이와 더불어 오래전부터 우리가 가장 친숙하게 사용해 왔던 세라믹재료는 여러 가지 물성이 좋아 오랫동안 전기, 화학, 내화물, 에너지, 초경재료 등 여러 분야 신소재 개발에 있어서 연구가 활발히 진행되어져 오고 있지만, 그 구조적 특성을 이용한 원자력 극한소재의 개발에 있어서는 아직도 국내 연구 활동 및 투자가 너무 미비하다. 그러므로 이온빔조사법을 이용한 세라믹극한소재의 개발에 대한 적극적인 연구와 투자를 통하여 차세대의 에너지자원을 안정하게 사용할 있는 재료학적 기반을 만들어내는 것이 서두에서 말한 것과 같이 극한을 초월한 글로벌 에너지 문제를 극복할 수 있는 방향 중에 하나가 아닐까 결론지어 본다.

### 감사의 글

본 연구는 한국기초과학지원연구원 신진연구과제 (T33526)의 일환으로 수행하였습니다.

### 참고문헌

1. J. A. Brinkman, "On the Nature of Radiation Damage in Metals," *J. Appl. Phys.*, **25** [80] 961-70 (1954).
2. F. Seitz and J. S. Koehler, "Displacement of Atoms irradiation," *Solid State Phys.*, **2** 307-442 (1956).
3. A. Seeger, "The Nature of Radiation Damage in Metals," *International Atomic Energy Agency, Vienna*, **1** 101-27 (1962).
4. J. W. Mayer and S. S. Lau, "Electronic Materials Science For Integrated Circuits in Si and GaAs," MacMillan, New York, 1990.
5. E. Chason, S. T. Picraux, M. Poate, J. O. Borland, M. I. Current, T. Diaz de la Rubia, D. J. Eaglesham, O. W. Holland, M. E. Law, C. W. Magee, J. W. Mayer,



- J. Melngailis, and A. F. Tasch, "Ion Beams in Silicon Processing and Characterization," *J. Appl. Phys.* **81** 6513 (1997).
6. A. J. Armini, S. N. Bunker, and M. B. Spitzer, "Non-mass-analyzed Ion Implantation Equipment for High Volume Solar Cell Production," p. 895-99, Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 27-30, San Diego California, 1992.
  7. Donald R. Olander, "Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements," TID-26711-P1, National Technical Information Service, U.S. Department of Commerce, Springfield, VA 22161, ISBN 0-87079-031-5 (1976).
  8. K. E. Sickafus, R. W. Grimes, S. M. Corish, A. R. Cleave, M. Tang, C. R. Stanek, B. P. Uberuaga, and J. A. Valdez, "Los Alamos Series Report #LA-14205: Layered Atom Arrangements in Complex Materials," Los Alamos National Laboratory, 2006.
  9. W. J. Weber, R. C. Ewing, C. R. A. Catlow, T. Diaz de la Rubia, L. W., Hobbs, C. Kinoshita, H. Matzke, A. T. Motta, M. Nastasi, E. K. H. Salje, E. R. Vance, and S. J. Zinkle, "Radiation Effects in Crystalline Ceramics for the Immobilization of High-level Nuclear waste and Plutonium," *J. Mater. Res.*, **13** 1434-84 (1998).
  10. S. X. Wang, B. D. Begg, L. M. Wang, R. C. Ewing, W. J. Weber, and K. V. Govidan Kutty, "Radiation stability of Gadolinium Zirconate: A Waste form for Plutonium Disposition," *J. Mater. Res.*, **14** 4470-73 (1999).
  11. K. E. Sickafus, L. Ninervini, R. W. Grimes, J. A. Valdez, M. Ishimaru, F. Li, K. J. McClellan, and T. Hartmann, "Radiation Tolerance of Complex Oxides," *Science*, **289** 748-51 (2000).
  12. C. Degueldre, M. Pouchon, M. Dobeli, K. Sicafuls, K. Hojou, G. Ledergerber, and S. Abolhassani-Dadras, "Behavior of Implanted Xenon in Yttria-stabilized Zirconia as Inert Matrix of a Nuclear Fuel," *J. Nucl. Mater.*, **289** 115-21 (2001).
  13. R. C. Ewing, W. J. Weber, and J. Lian, "Nuclear Waste Disposal-pyrochlore ( $A_2B_2O_7$ ): Nuclear Waste form for the Immobilization of Plutonium and "Minor" Actinides," *J. Appl. Phys.*, **95** 5949 (2004).
  14. M. A. Subramanian, G. Aravamudan, and G. V. Subba Rao, "Oxide Pyrochlores-A review," *Prog. Solid State Chem.*, **15** 55-143 (1983).
  15. D. J. M. Bevan and E. Summerville, "Mixed Rare Earth Oxides," Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths, **3** 401-524 (1979).
  16. S. A. Maloy, M. Toloczko, J. Cole, and T. S. Byun, "Core Materials Development for the Fuel Cycle R&D Program," *J. Nucl. Mater.*, **415** 302 (2011).
  17. K. E. Sickafus, R. W. Grimes, J. A. Valdez, A. Cleave, M. Tang, M. Ishimaru, S. M. Corish, C. R. Stanek, and B. P. Uberuaga, "Radiation-induced Amorphization Resistance and Radiation Tolerance in Structurally Related Oxides," *Nat. Mater.*, **6** 217 (2007).
  18. S. N. Ruddlesden and P. Popper, "New Compounds of the  $K_2NiF_4$  Type," *Acta Crystallogr.*, **10** 538-39 (1957).
  19. S. N. Ruddlesden and P. Popper, "The Compound  $Sr_3Ti_2O_7$  and Its Structure," *Acta Crystallogr.*, **11** 54-55 (1958).
  20. J. Won, L. Vernon, A. Karakuscu, R. Dickerson, M. Cologna, R. Raj, Y. Wang, S. J. Yoo, S.-H. Lee, A. Misra, and B. Uberuaga, *J. Mater. Chem.*, **1** 9235-45 (2013).

## ●● 원종한



- 2007년 일본 오사카대학교 재료공학과 박사
- 2007년 일본 오사카대학교 산업과학연구소 특임연구원
- 2008년 미국 로스앨라모스국립연구소 박사후연구원
- 2011년 미국 로스앨라모스국립연구소 연구원
- 2012년 한국 기초과학지원연구원 선임연구원