Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 23, No. 4 (2013) 167-172
http://dx.doi.org/10.6111/JKCGCT.2013.23.4.167

Effect of deposition pressure on the morphology of TiO_2 nanoparticles deposited on Al_2O_3 powders by pulsed laser deposition

Bong Geun Choi, So Yeon Kim, Cheol Woo Park, Jae Hwa Park, Yoon Pyo Hong and Kwang Bo Shim†
Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received July 18, 2013)
(Revised August 8, 2013)
(Accepted August 9, 2013)

Abstract Titanium dioxides nanoparticles coated aluminum oxide powders were fabricated by pulsed laser deposition (PLD) with Nd : YAG laser at 266 nm. The Pulse laser energy is 100 mJ/pulse. During the irradiation of the focused laser on the TiO_2 target, Ar gas is supplied into the chamber. The gas pressure is varied in a range of 1×10^{-2} to 100 Pa. Titanium dioxides nanoparticles deposited aluminum oxide powders were characterized by using energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), in order to understand the effect of Ar background gas on surface morphology and properties of the powders. The coated TiO_2 nanoparticles had nanosized spherical shape and the crystallite sizes of 10~30 nm. The morphology of coated TiO_2 nanoparticles is not affected by gas pressure. However, the particle size and crystallinity slightly increased with the increase of gas pressure. According to this technique, the size and crystallinity of nanoparticles can be easily controlled by controlling pressure during the laser irradiation.

Key words Nanoparticles, Pulsed laser deposition, Coating, Morphology, TiO_2

펄스레이저 증착법에 의한 Al_2O_3 입자 표면 위 TiO_2 나노입자의 코팅

최봉근, 김소연, 박철우, 박재화, 홍윤표, 심광보†
한양대학교 신소재공학과, 서울, 133-791
(2013년 7월 18일 접수)
(2013년 8월 8일 심사완료)
(2013년 8월 9일 게재확정)

요 약 266 nm 파장을 갖는 Nd : YAG 레이저를 이용한 펄스레이저증착법(PLD)에 의해 모재인 Al_2O_3 입자표면에 코팅된 TiO_2 나노 입자를 제조하였다. 펄스레이저 에너지는 100 mJ/pulse로 고정하였으며, 레이저가 TiO_2 타겟에 조사되는 동안 아르곤 가스를 챔버 내로 공급하였다. 이때, 압력은 1×10^{-2} Pa에서 100 Pa로 변화시켰다. 증착된 나노 입자의 형태와 특성에 대한 증착 압력의 효과는 투과전자현미경과 에너지 분산형 X선 분광기를 이용하여 조사하였다. 모재 표면(Al_2O_3)에 흡착된 나노 입자는 거의 구형이며 10~30 nm의 크기를 갖는다. 증착된 나노 입자의 형태는 기체 압력에 큰 영향을 받지 않는다. 그러나, 증착된 나노입자의 크기와 결정성은 기체 분압이 증가함에 따라서 증가한다. 이 방법에 의해서, 증착된 나노입자의 크기와 결정성은 기체 압력에 의해서 쉽게 조정할 수 있다.

1. 서 론

서브 마이크론에서 마이크론 크기를 갖는 금속과 세라믹 입자들은(100 nm to 10 μm) 촉매, 데이터 저장용, 베터리, 기계, 자동차, 항공 등과 같은 다양한 산업분야에서 중요한 재료로서 사용되고 있다[1]. 최종 제품이 원하는 물성을 얻기 위해서는 기본적으로 형태나, 크기, 조성등과 같은 입자들의 특성을 조절해 주어야 하는데, 이러한 특성들은 제품의 물성과 미세구조를 결정하는데 중요한 역할로 작용하게 된다.

최근에 들어서 가장 관심이 증가하고 있는 것은 100 nm 보다 작은 크기로 조절된 상구조 또는 결정립을 갖는 나노구조재료에 많은 관심이 집중되어 있다는 것이다. 이는 나노전자재료와 광전자 나노 디바이스 분야에서 독특

†Corresponding author
Tel: +82-2-2220-0501
Fax: +82-2-2291-7395
E-mail: kbshim@hanyang.ac.kr

www.kci.go.kr

한 물성과 다양한 응용력이 생기기 때문이다. 특히, 최근에는 원자 클러스터, 0차원 양자우물(quantum well) 구조, 1차원 다층재료, 그리고 3차원 나노상재료와 나노복합체 재료들의 합성 방법에 많은 관심을 가지고 있는데, 이러한 차원제어(dimensionality)는 나노재료의 특성을 결정하는데 매우 중요한 요소이다[2].

서브마이크론 입자에 나노 사이즈를 갖는 산화 코팅은 모재 입자의 물리화학적 특성 변화에 있어서 점차적으로 중요성이 증대되고 있다[3-5]. Sol-gel, semi-batch, dense-liquid, plasma spray 등과 같은 다양한 기술들이 모재 입자 위에 산화 코팅을 위해 제안되고 있다[6, 7]. 하지만, sol-gel, semi-batch, 그리고 dense-liquid와 같은 습식화학 코팅 기술들의 기본적인 문제점들(많은 액체의 처리, pH나 혼합과 같은 공정조건의 엄격한 조절, 여과법이나 하소와 같은 2단계 처리, 복잡한 물리화학 공정)로 인하여 코팅 형태의 조절이 힘들며, 일반적으로 다공성 코팅층이 제조된다[8, 9]. Plasma spray 경우, 나노코팅층의 형성이 어려우며 대부분이 나노구조를 갖는 복합체로 제조 된다[8-10]. 이러한 문제점들은 다른 코팅 공정법의 연구 동기를 제공한다.

펄스 레이저 증착법(PLD)은 나노 크기 영역에서 미세입자를 합성하기위한 가장 유용한 방법 중에의 하나이다. PLD법은 단일원소에서 복합조성 화합물에 이르기까지 대부분의 재료에서 코팅이 가능하며, 타겟과 화학양론적으로 일치하는 나노입자를 재생산할 수 있으며, 그리고 간단한 방법의 경제적 시스템이라는 장점을 가지고 있다[11, 12].

입자부유 시스템은 모재입자의 균일한 코팅층의 형성을 위해 효율적인 방법 중의 하나이다. 일반적으로 홀더를 좌우 진동만을 주었을 경우 입자들은 홀더 내에서 대류현상을 일으키게 되며, 약간의 고저를 만들어 낸다. 그러나 이러한 방법은 단순히 대류현상에만 국한되어 있어서 입자들의 유동을 활발하게 하지는 못한다. 따라서 진동 증폭을 위해 홀더 바닥에 구상 유동체인 알루미나 볼을 넣어 바닥에 직접적인 충격을 가하여 진동을 생성하고, 이 진동이 증폭되게 함으로써 입자들의 상하 운동 및 유동을 보다 활발하게 할 수 있다. 이러한 시스템은 입자들 표면에 얇은 균일한 막의 형성을 빠른 시간에 형성할 수 있는 장점을 가지고 있다[13-15].

본 실험에서는 전형적인 세라믹 입자인 Al_2O_3 위에 TiO_2 타겟으로부터 PLD법으로 TiO_2 나노 입자 증착을 시도하였으며, Fig. 1은 모재 입자가 나노입자로 코팅된 나노 기능성 미립자의 개략적인 그림을 나타내고 있다. 본 연구에서는 압력 변화에 의한 나노 입자 코팅의 형상과 구조에 초점을 두었다.

2. 실 험

Fig. 2는 나노입자 코팅을 위해 사용된 PLD 장비의 계략적인 모식도를 나타내었다. 레이저는 투명한 창을 통해서 타겟 재료에 조사 되었다. 레이저 플럼은 타겟 재료와 수직을 이룬다. 모재 입자들을 기계적 진동방법(30 sec/10 min)에 의해서 홀더 내에서 부유하게 함으로써 균일한 코팅막이 얻어지도록 하였다. 분말이 홀더 내에서 간헐적인 기계적 진동에 의해 입자들이 유동하고 방향이 변하기 때문에 모재 입자 표면 전체에 얇은 균일

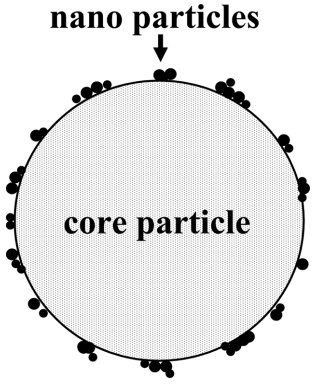


Fig. 1. Schematic diagram of a nanofunctional particulate consisting of a core particle coated with nanoparticles.

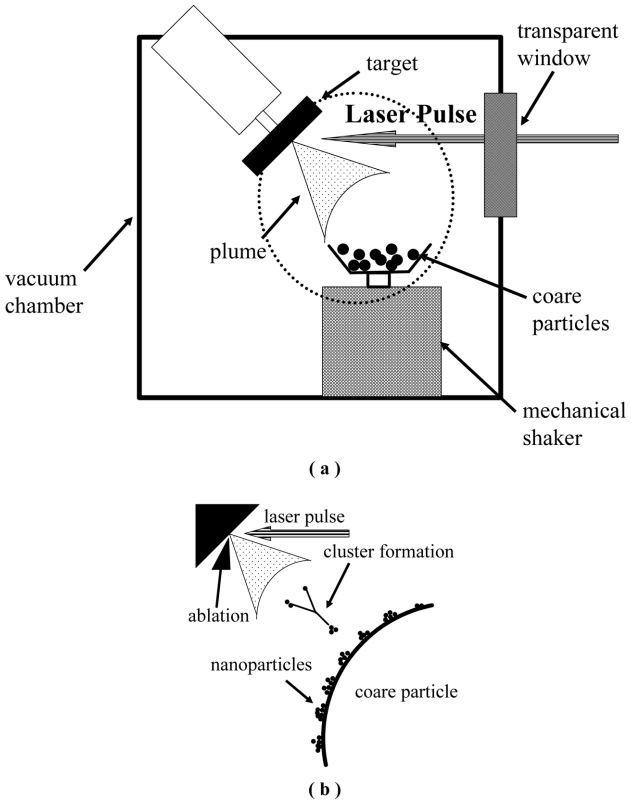


Fig. 2. Schematic diagram of PLD system used to synthesize nanoparticle coatings.

www.kci.go.kr

한 막을 형성하는 것이 가능하다[13].

TiO_2 타겟은 나노입자 증착을 위해 사용하였다. TiO_2 타겟은 질소 분위기 하에서 1100°C에서 방전 플라즈마 소결법으로 제조하였다. 나노입자는 아르곤 분압이 10^{-2} Pa과 100 Pa 사이에서 PLD 법에 의해 제조하였다. Nd : YAG (Thomson-CSF, France) 레이저를 레이저 원으로 사용하였으며, 266 nm의 파장과, 10 Hz 의 진동수, 그리고 펄스 간격은 10 ns에서 작동하였다. 레이저 에너지는 100 mJ/puls로 고정하였으며, 증착시간은 3시간 동안 증착하였다. 타겟에서부터 홀더까지의 거리는 100 mm였다. 코팅의 형태와 증착된 나노 입자의 화학적 성분은 투과전자현미경(TEM, JEM-300F, Jeol, Japan)과 에너지 분산형 X선 분광기(EDX)로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

10^{-2} Pa에서 증착된 TiO_2 나노 코팅 입자의 TEM 이미지를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)를 관찰해 보면 모재인 Al_2O_3 입자 표면에 약 10~20 nm의 크기를 갖는 비교적 구형의 입자들이 표면에 증착되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 3(b)는 TEM에 달려 있는 EDS를 이용하여 측정한 데이터를 보여주고 있다. 여기서 TiKα와 Okα X선 라인이 나타나는 것을 기초로 하여 증착된 물질이 Ti와 O로 구성되어 있는 것으로 단정지을 수 있다. 여기서 TiKα X 선 강도가 비교적 낮은 것을 볼 수 있는데 이는 증착된 양이 적기 때문으로 생각된다. 또한 Cukα는 TEM 그리드상에서 나오는 피크이다. Fig. 3(c)에서 보는 바와 같이 코팅된 나노입자의 상을 알기 위하여 전자 회절 패턴을 측정하였다. 전자회절 패턴은 링의 형태를 보여주고 있으며 이는 나노결정으로 이루어져 있음을 나타내고 있다. 이때 링 패턴의 면간거리 d값은 $d = L*\lambda/r$ 식으로부터 계산하였으며, 여기서 r은 회절 패턴 내 원점에서 회절점까지의 반지름 이고, L은 카메라 상수이며, λ는 전자 빔의 파장(0.0251 Å, 200 KeV)을 나타낸다. 위 식에 따라서 면간거리를 계산 하였으며 이를 Table 1에 나타내었다. 전자 회절 패턴으로부터 얻어진 TiO_2 나노 입자의 면간거리 d값은 JCPDS 카드에 나와

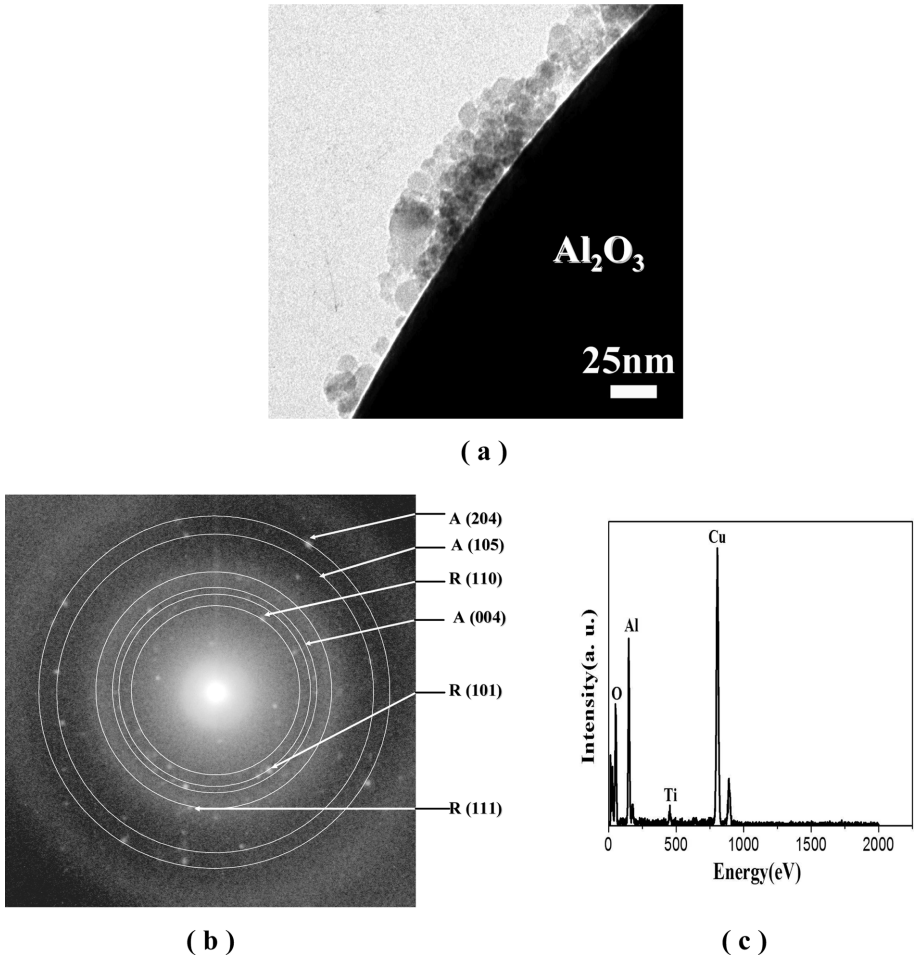


Fig. 3. (a) TEM images, (b) corresponding SAED pattern, and (c) EDX pattern obtained in TEM of Al_2O_3 coated with TiO_2 under Ar pressure of 10^{-2} Pa.

www.kci.go.kr

Table 1
Values of d spacing from electron diffraction pattern for polycrystalline anatase(a), rutile(b) powder in comparison with the bulk

Lattice plane (anatase)	d spacing (Å)		(P – B)/B (%)
	P (powder)	B (bulk)	
(101)	3.39	3.52	–3.69
(004)	2.36	2.38	–0.84
(105)	1.69	1.70	–0.59
(204)	1.47	1.48	–0.68

(a)

Lattice plane (rutile)	d spacing (Å)		(P – B)/B (%)
	Powder	Bulk	
(110)	3.13	3.25	–3.69
(101)	2.51	2.49	0.80
(111)	2.16	2.19	–1.37
(220)	1.57	1.62	–3.09

(b)

있는 아나타제(PDF 21-1272)와 루타일(PDF 21-1276) 구조의 벌크의 면간거리 값과 비교하였다[16]. 증착된 TiO_2 나노 입자는 면간거리 계산 결과로부터 아나타제와 루타일 상이 동시에 존재하는 것으로 나타났다. 회절패턴에서 얻어진 면간거리 값은 벌크와 비교해서 조금 작거나 큰 값을 갖는다. 이는 증착된 나노 입자들이 벌크 재료와 비교할 때 일부 방향에서 조금은 왜곡된 결과라고 판단된다[17]. Fig. 4는 100 Pa에서 증착된 나노 입자들의 TEM 이미지이다. 증착된 입자들은 대체적으로 20~30 nm 정도의 크기를 갖는 것을 알 수 있다. 즉, 낮은 압력 하에서는 레이저에 의해 타겟으로부터 박리된 물질들이 gas 분자들과의 충돌 횟수가 적어 미세하게 형성된 입자들이 모재 표면에 도달하여 비교적 작은 입자들이 증착될 수 있으나, 압력이 증가함에 따라 박리된 물질들이 기체 분자들과 충돌 횟수가 증가함으로써 형성된 입자간의 충돌 빈도를 야기하여 미세한 입자들이 서로 응집되면서 비교적 큰 입자들이 증착되는 것으로 사료되어진다[18]. 마찬가지로, 패턴 분석결과 아나타제 와 루타일 상이 같이 존재함을 확인 할 수 있었다. 이는 본 실험에서 사용한 레이저의 키네틱 에너지는 루타일 상으로 완전히 전환하기에 충분한 에너지를 가지고 있지 못

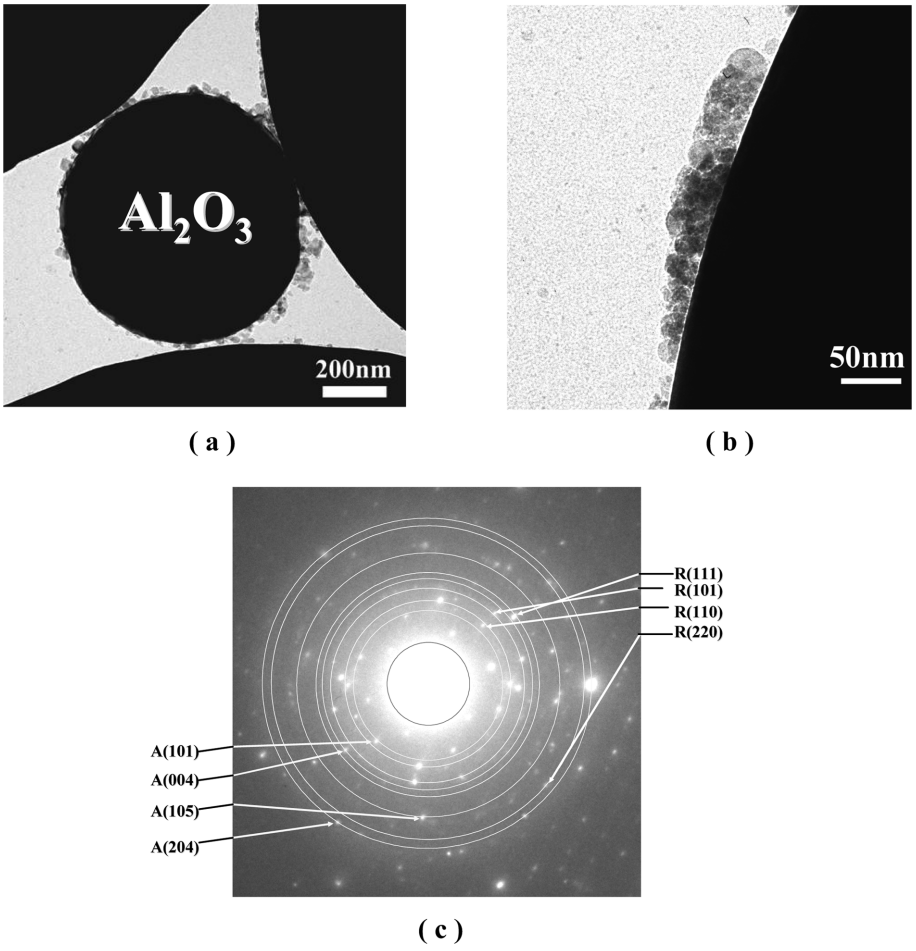
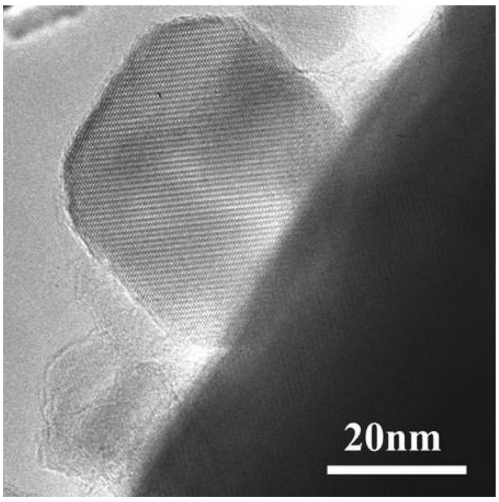
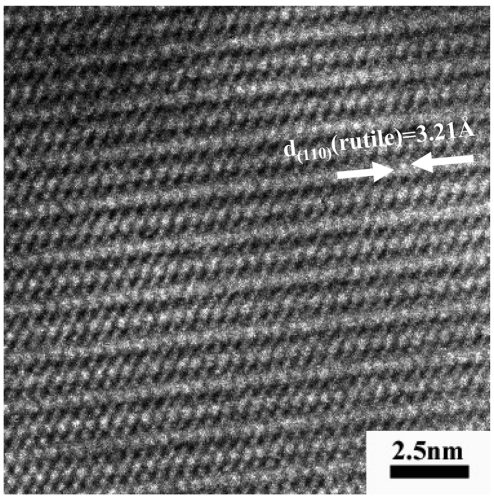


Fig. 4. (a), (b) TEM images, and (c) corresponding SAED pattern obtained in TEM of Al_2O_3 coated with TiO_2 under Ar pressure of 100 Pa.

www.kci.go.kr



(a)



(b)

Fig. 5. HRTEM image of rutile phase TiO_2 particle. 100 Pa.

하기 때문으로 사료된다. 또한 낮은 압력에서 증착된 입자와 비교해 볼 때 결정성이 좋아진 것을 패턴을 통해 확인 할 수 있었다. 이는 압력이 증가할수록 박리된 원자 또는 이온들의 자유 이동 경로 감소로 핵형성의 빈도가 증가하기 때문으로 사료된다. 100 Pa에서 증착된 입자의 HRTEM 이미지를 Fig. 5에 나타내었다. 여러 개의 격자면이 한 방향으로 나열되어 있는 것으로부터 이 입자는 단결정 성장을 한 것으로 사료된다. 측정한 면간거리를 그림 안에 나타내었으며, 루타일 상으로 (110)방향으로 성장하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 펄스레이저 증착법을 이용하여 모재인 Al_2O_3 입자표면에 10~30 nm의 크기를 갖는 TiO_2 나노입자를 증착하였으며, TEM 관찰로부터, 증착된 나노 입자들은 아나타제 와 루타일 상이 공존하는 것으로 나타났으며, 형태는 기체 압력에 큰 영향을 받지는 않는 것으로 판단된다. 그러나, 증착된 나노입자의 크기와 결정성은 기체 분압이 증가함에 따라서 증가한다. 결국, 기체 분압은 laser ablation 동안 증착된 TiO_2 나노 입자의 크기와 결정성에 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

[1] A. Taleb, C. Petit and M.P. Pileni, “Optical properties of self-assembled 2D and 3D superlattices of silver nanoparticles”, J. Phys. Chem. B. 102 (1998) 2214.
[2] J. Hu, T.W. Odom and C.M. Lieber, “Chemistry and physics in one dimension: Synthesis and properties of nanowires and nanotubes”, Acc. Chem. Res. 32 (1999) 435.
[3] F. Caruso, “Nanoengineering of particle surfaces”, Adv. Mater. 13 (2001) 11.
[4] J.H. Jean and S.M. Yang, “Y_2O_2S:Eu red phosphor powders coated with silica”, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 1928.
[5] H. Wang, H. Nakamura, K. Yao, M. Uehara, S. Nishimura, H. Maeda and E. Abe, “Effect of polyelectrolyte dispersants on the preparation of silica-coated zinc oxide particles in aqueous media”, J. Am. Ceram. Soc. 85 (2002) 1937.
[6] P. Bansal, N.P. Padture and A. Vasiliev, “Improved interfacial mechanical properties of Al_2O_3-13 wt%TiO_2 plasma-sprayed coatings derived from nanocrystalline powders”, Acta Mater. 51 (2003) 2959.
[7] Y.J. Kwon, K.H. Kim, C.S. Lim and K.B. Shim, “Low temperature synthesis of ZnO nanopowders by the polymerized complex method”, J. Korean Crystal Growth and Crystal Technology 12 (2002) 229.
[8] G.P. Fotou, T.T. Kodas and B. Anderson, “Coating titania aerosol particles with ZrO_2, Al_2O_3/ZrO_2 and SiO_2/ZrO_2 in a gas phase process”, Aerosol Sci. Technol. 33 (2000) 557.
[9] E. elik, “Preparation and characterization of Al_2O_3-TiO_2 powders by chemical synthesis for plasma spray coatings”, J. Mater. Process. Technol. 128 (2002) 205.
[10] D. Goberman, T.H. Sohn, L. Shaw, E. Jordan and M. Gell, “Microstructure development of Al_2O_3-13 wt%TiO_2 plasma sprayed coatings derived from nanocrystalline powders”, Acta Mater. 50 (2002) 1141.
[11] S.I. Kitazawa, Y. Choi and S. Yamamoto, “In situ optical spectroscopy of PLD of nano-structured TiO_2”, Vacuum. 74 (2004) 637.
[12] C.H. Roh, S.H. Shim, J.-W. Yoon, N. Koshizaki, Y.J. Park and K.B. Shim, “Synthesis and characterization of GaN nanoparticles by pulsed laser deposition”, J. Korean Crystal Growth and Crystal Technology 13 (2003) 79.
[13] S. Tanotsu, K. Naooki and Y. Katsutake, JP Patent 2003-328116.
[14] H. Kenji, JP Patent 2003-93863.

www.kci.go.kr

[15] Y. Shiyoubon. JP Patent 2001-293348.
[16] Joint Committee on Powder Diffraction Standard, International Center for Diffraction Data, PDF 21-1272, 21-1276.
[17] L. Miao, S. Tanemura, Y. Kondo, M. Iwata, S. Toh and K. Kaneko, "Microstructure and bactericidal ability of photocatalytic TiO_2 thin films prepared by rf helicon magnetron sputtering", Appl. Surf. Sci. 238 (2004) 125.
[18] G.P. Johnston, R. Muenchausen, D.M. Smith, W. Fahrenholtz and S. Foltyn, "Reactive laser ablation synthesis of nanosize alumina powder", J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 3293.

www.kci.go.kr