

## 전기폭발법에 의해 제조된 자성 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노 분말의 자기적 특성연구

엄영랑 · 김흥회 · 이창규

한국원자력 연구소, 원자력재료기술개발팀

### Study of Magnetic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano-particles Synthesized by Pulsed Wire Evaporation (PWE) Method

Y. R. Uhm, W. W. Kim, and C. K. Rhee

Nuclear Materials Technology Development Team, Korea Atomic Energy Research Institute(KAERI),  
Daejeon 305-600, Korea

(Received 4 September 2002 ; Accepted form 16 October 2002)

**Abstract** Nanoparticles of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a mean particle size of 4 - 30 nm have been prepared by a pulsed wire evaporation method, and its structural and magnetic properties were studied by SQUID magnetometer and Mössbauer spectroscopy. From the main peak intensity of XRD and absorption rate of Mössbauer spectrum, the amounts of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in as-prepared sample are about 70% and 30%, respectively. The coercivity (53 Oe) and the saturation magnetization (14 emu/g) are about 20% of those of the bulk  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The low value of coercivity and saturation magnetization indicate that the  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase nearly shows the spin glass-like behavior. Analysis of the set of Mössbauer spectrum indicates a distribution of magnetic hyperfine fields due to the particle size distribution yielding 20 nm of average particle size. The magnetic hyperfine parameters are consistent with values reported of bulk  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A quadrupole line on the center of spectrum represents of superparamagnetic phase of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a mean particle size of 7 nm or below.

**Keywords** : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mössbauer spectrum, Superparamagnetic

### 1. 서 론

나노 크기의 결정립을 갖는 재료는 결정립계의 높은 부피분율로 기존의 재료와는 상이한 물성을 나타내는 것으로 알려져 있다.<sup>1)</sup> 특히, 결정립계의 크기와 자기적 특성간의 상호 작용은 오랜 기간 동안 연구되어져 온 과제이다.<sup>2-4)</sup> 나노 분말에 관한 연구에 있어서 최근, 자성재료에서의 나노 결정에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있으며 이들을 자기기록 매체나 센서로 응용하고자 하는 노력이 진행중이다.<sup>4-5)</sup> 특히 단자구  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자는 자기기록매체, 생체재료, 자기유체 등으로의 응용성이 높은 물질이다.<sup>6-7)</sup>

자성재료의 결정립이 작아지면 초상자성(superparamagnetism) 효과와 같은 기존 벌크 재료에서와는 전혀 다른 특성이 나타나게 된다.<sup>3-4)</sup> 나노입자  $\gamma$ -

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 입자 내부의 스핀과 다르게 입자표면의 스핀의 방향은 다양한 상태로 존재하게 된다. 때문에 입자표면에 스핀-글래스(spin-glass)와 같은 현상이 존재한다.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 자기모멘트는 이로 인해 감소하는 것으로 알려져 있다.

한편, 자성입자는 한계 크기 이하에서는 다 자구 형태로는 존재하지 못하며 단 자구 형태로 존재한다. 때문에 나노입자 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제조한다면 대부분 단자구 상태를 갖는 입자를 제조하게 될 것이다. 나노 분말 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제조하기 위한 방법은 sol-gel 법과 같은 액상 합성법, 기계적 합금화법 등 여러 가지가 있다. 철 산화물은 제조 방법에 따라 다양한 결정 구조를 가지게 되며 같은 제조 공정하에도 다양한 상이 형성된다.<sup>8)</sup> 철 산화물의 다양한 상과 상 변화에 관한 연구는 이미 오랜 기간 동안 진행되어 왔으나 대부분

분 마이크론 이상의 크기를 갖는 입자에서 이루어졌으며 특히 높은 비율의  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ 를 포함하는 나노 분말  $Fe_2O_3$ 를 제조하는 것은 매우 어려운 일이다. Xu 등은 sol-gel 법을 이용하여 열처리 조건과 온도에 따라 다양한 결정립 크기를 갖는  $Fe_2O_3$  분말을 제조하여 결정립계에 따른 자기적 특성을 연구하였다.<sup>6)</sup> 그러나 이러한 sol-gel 법과 같은 공정을 이용할 경우 고순도의 결정상을 얻기 위해서는 다단계의 복잡한 공정을 거칠 수 밖에 없다.

증발-응축법의 일종인 전기 폭발법(Pulsed wire evaporation method)은 고순도의 나노 분말  $Fe_2O_3$ 를 간단한 공정으로 제조하는 방법이다.<sup>9)</sup> 본 연구에서는 전기 폭발 법으로 제조하여 얻은 나노 분말  $Fe_2O_3$ 의 결정학적 및 자기적 특성을 X-ray 회절과 Mössbauer 분광기를 이용하여 결정립 계의 크기에 따른 자기적 상호 작용을 연구하였다.

2. 실험 방법

증발-응축법의 일종인 전기 폭발법(Pulsed wire evaporation method)은 펄스파워를 이용하여 캐피시터(capacitor)에 충전된 고전압, 대전류를 금속도선에 순간적으로 방전함으로써 증발, 응축시켜 분말을 제조하는 방법이다. 분말 시료는 0.47 mm의 철 금속 와이어(wire)를  $N_2$ 와  $O_2$ 의 혼합 가스 분위기에서  $10^{-6}$ 초의 짧은 순간에 대전류를 흘려주어 폭발시킴으로써 제조하였다. 시료제조를 위한 power supply의 voltage는 22 kV 이다. 이 공정은 시간당 5 kW의 적은 에너지 소비와 제조 분말 외에 부산물이 전혀 없는 환경 친화적인 공정이다.<sup>9)</sup> 그림 1은 시료제조에 사용한

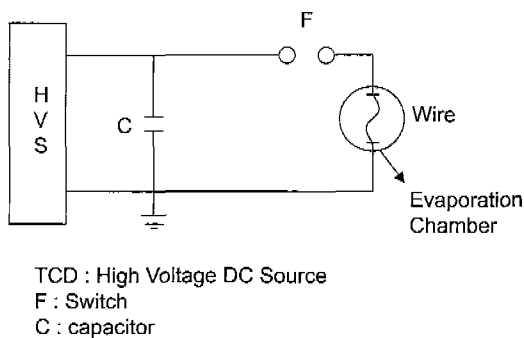
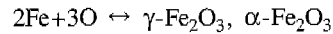


Fig. 1. The schematic illustration for equipment of pulsed wire evaporation(PWE).

전기 폭발 장치를 간단하게 나타낸 것이다. 시료의 결정 구조를 확인하기 위하여  $CuK\alpha$ 선을 사용하는 Philips 사 X'Pert(PW1827) X-선 회절기를 이용하여 X-선 회절도를 취하였다. Mössbauer 스펙트럼은 전기 역학적 등가속도형 Mössbauer 분광기<sup>10)</sup>로 취하였으며, 선원은 Dupont 회사 제품의 Rh 금속에 들어 있는 실은상태의 30 mCi의 Co 단일 선원을 사용하였다.

3. 결과 및 토의

전기 폭발법으로 제조한 나노 분말  $Fe_2O_3$ 는  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ 와  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ 의 혼합 상으로 제조되었다. 와이어(wire)로 제작된 철에  $10^{-6}$ 초의 짧은 순간에 대전류를 흘려주면 철 와이어는 특정온도에서 철 cluster가 된다. 동시에 산소는 높은 온도와 전기장내에서 분자 상태에서 원자 상태로 전환된다. 산소 원자는 철 cluster 안으로 침투되고 철 원자와 결합하여  $Fe_2O_3$ 가 된다. 이를 화학식으로 나타내면 다음과 같다.<sup>9)</sup>



나노 분말의 결정 구조와 상분석은 X-ray 회절 분석을 이용하였다. 그림 2는 전기 폭발 법으로 제조한  $Fe_2O_3$ 의 X-ray 회절도이다. X-ray 회절도는 JCPDS를 이용하여  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ 와  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ 가 함께 존재함을

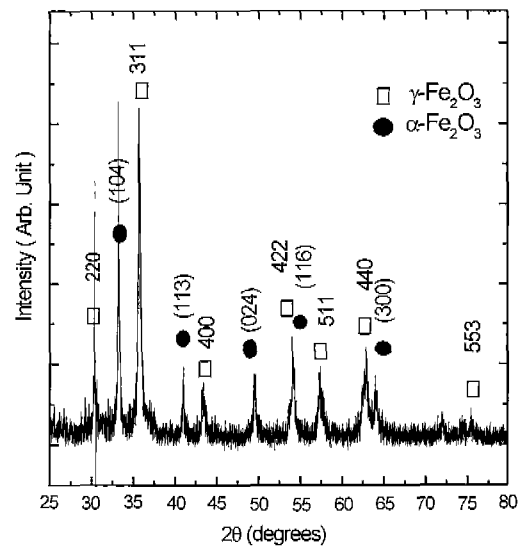


Fig. 2. X-ray diffraction for  $Fe_2O_3$  powders obtained by PWE method.

확인하였고 최소자승법을 이용한 분석으로  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입방정계 구조로  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 능면체정계 구조로 분석하였다. 주 회절선의 강도와 Mössbauer 스펙트럼의 분석을 통해서 전체 시료 내에서  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 70%  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 30% 생성되었음을 알 수 있었다. 결정립의 크기는  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 (311) 주 peak의 선폭 값으로부터 Scherrer 방정식  $D_{hkl} = k\lambda / B\cos\theta^{(1)}$ 를 이용하여 계산하였다. 여기서  $D_{hkl}$ 은 입자의 직경이며  $k$ 는 상수(shape factor)로 0.9이다.  $B$ 는 X선 회절 선폭의 반치폭이다.  $\lambda$ 는 X선의 파장이다. Scherrer 방정식으로 계산한  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 평균 입자 크기는 223 Å이며  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 232 Å이다.

그림 3은 전기폭발법으로 제조된 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 SEM(scanning electron microscope)으로 관찰한 결과이다. 고배율의 미세구조를 살펴보면 약 30 nm 이하의

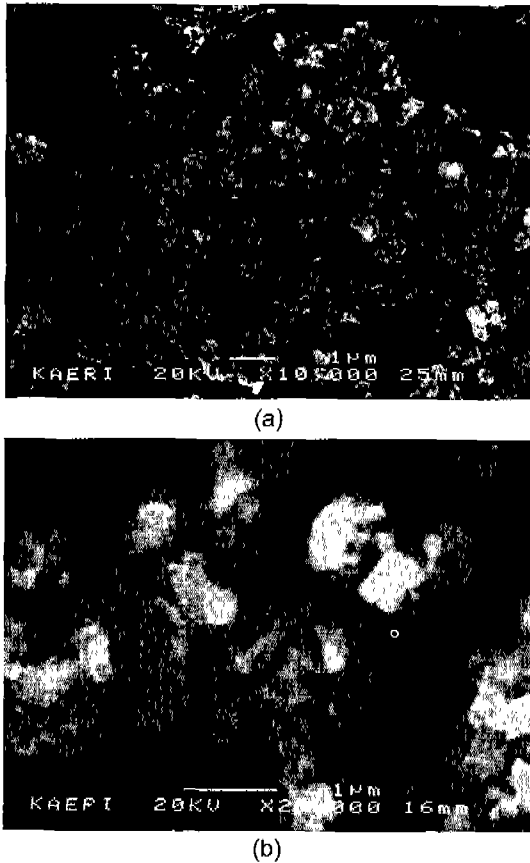


Fig. 3. Scanning electron microscopy(SEM) images for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder (a)  $\times 10,000$  and (b)  $\times 20,000$ .

크기를 갖는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말이 서로 결합하여 매우 강한 응집체(0.5~1  $\mu$ m)를 형성하고 있음을 알 수 있다.

BET(Brunauer-Emmett-Teller)로 측정된 비표면적으로부터 계산된 분말의 평균입도는 28 nm로서 SEM과 BET로 측정된 입자 크기는 모두 XRD 결과보다

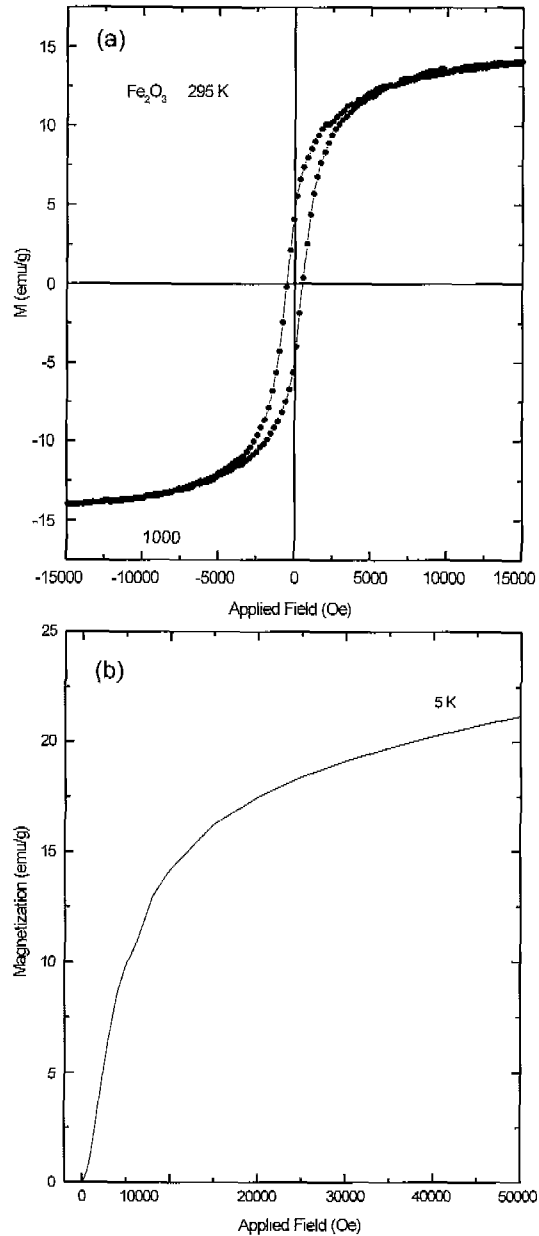


Fig. 4. (a) Hysteresis loop for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders at room temperature, (b) Initial magnetization curve for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders, measured by using a SQUID magnetometer at 5 K.

다소 크다. 이는 입자가 응집체를 형성하기 때문으로 이런 경우 BET 등으로 계산한 입자크기가 훨씬 크게 나오게 된다.

시료의 자기적 특성을 측정하기 위해서 저자기장과 고자기장하에서 자기이력곡선을 측정하였다. 그림 4(a)는 전형적인 실온에서의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 자화 곡선이다. 전기폭발법으로 제조한  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 실온에서 포화자화값( $M_s$ )는 14 emu/g이며 보자력( $H_c$ )은 53 Oe 였다. 이 값은 벌크(bulk)  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 포화자화와 보자력 값인 73-74 emu/g과 250-350 Oe의 20%에 해당하는 값이다. 시료의 포화자화 값이 매우 낮은 이유는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  시료 내에 반강자성  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 30% 존재하기 때문이다. 그러나 30%를 점유하는 반강자성  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 제외하고 강자성  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  상만을 계산해도 포화 자화값은 22 emu/g으로 매우 낮은 값을 가진다. 전기 폭발 법으로 제조한  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 이렇게 낮은 보자력과 포화 자화 값을 가짐으로서 외부 자기장이 시료에 가해진 이후에도 영구적으로 자화가 되질 않으므로 재활용이 가능하다.<sup>8)</sup> 또한 이렇게 강자성  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 낮은 포화 자화값을 나타내는 것은 제조된 입자가 수 나노에서 수십 나노의 상태로 제조되었음을 의미한다. 입자의 크기가 작아지면서 자성분말의 결정 자기 이방성에 의한 자화용이 축이 무질서해지고 입자의 형상 자기이방성이 감소하므로 포화자화 값이 줄어들게 되었음을 알 수 있다.

SQUID 측정실험을 통하여 낮은 포화자화 값과 보자력 그리고 Mössbauer 스펙트럼에서 보여지는 초상자성 현상은 시료 내에 평균 입자크기 보다 현저히 작은 입자들이 존재함을 알 수 있게 한다. 그림 4(b)는 저온 5 K에서의 외부 자기장 증가에 따른 나노 분말  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 자화 곡선이다. 최대 자기장이 50 kOe로 매우 높은 외부 자장이 가해짐에도 시료의 자화 곡선은 포화되지 않고 있음을 알 수 있다.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 반강자성 이므로 실질적으로 자화 곡선은  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  상만이 반영된다. 때문에  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  상 내에 작은 외부 자기장에서도 쉽게 자화가 되는 입자와 자화가 잘 되지 않는 두 가지의 상태가 존재함을 알 수 있다.<sup>12,13)</sup> 저자기장과 고자기장하에서 자기이력곡선과 SQUID 측정 결과로 나타난 초상자성을 보이는 수 나노 미터 입자의 존재는 XRD의 주 회절선을 Scherrer 방정식으로 분석한 결과나 BET 측정과는 일치하지 않는 결과이다. 이는 XRD와 BET 측정은

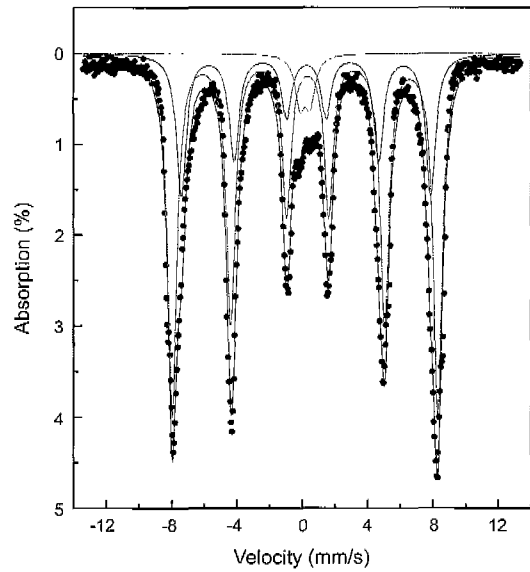


Fig. 5. Mössbauer spectrum for mixed  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  powders at room temperature.

평균 입도를 나타내기 때문이다. 분말 시료내에 초미세 입자의 존재와 초상자성 효과를 같이 확인하기 위해 자성물질을 측정하는데 있어서 가장 정확한 결과를 얻을 수 있는 Mössbauer 분광 실험을 수행하였다. Mössbauer 분광기는 핵자기 공명 현상을 이용한 측정으로 분해능이 불확정성의 원리를 만족시키는 장비이다.

그림 5는 실온에서의 Mössbauer 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이러한 스펙트럼을 자세히 분석하기 위하여 (1)같이 Lorentzian 선형을 최소자승법을 이용하여 computer로 각 스펙트럼에 맞추었다.

$$y = \frac{1}{2\pi} \sum_{i=1}^N \frac{A_i \Gamma_i}{(X - V_i)^2 + \left(\frac{\Gamma_i}{2}\right)^2} \quad (1)$$

여기서  $V_i$ ,  $\Gamma_i$ ,  $A_i$ 는  $i$ 번째 공명흡수선의 속도, 선 폭 및 면적이 되고  $N$ 은 공명흡수선의 수를 나타낸다. 이와 같은 분석 결과 얻은 공명흡수선의 위치  $V_i$ 로부터 초미세 자기장, 전기 사중극자 이동값 및 이성질체 이동값을 계산하였다. 스펙트럼은 2-set의 초미세 자기장 값을 가지는 Zeeman 상과 초상자성 효과에 의한 한 개의 doublet 상으로 구성되어 있다. Xu 등의 결과로부터 초미세 자기장 값을 나타내는

**Table 1.** Mössbauer parameters for  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  $H_{hf}$  (kOe) is magnetic hyperfine field,  $\Delta E_Q$  (mm/s) is electric quadrupole split, and  $\delta$ (mm/s) is isomer shifts.

	$H_{hf}$ (kOe)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\delta$ (mm/s)	Ratio (%)
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	511	-0.11 0.29	0.24 0.14	70
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	0.1	0.40	30

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자들의 크기는 7 nm 이상의 크기를 가져야 하는 것을 알 수 있다.<sup>6)</sup> 본 측정에서 얻어진 초미세 자기장 값과 같은 값을 가질 수 있는 입자는 12 nm 이상의 크기를 가지는 것으로 알려져 있다.<sup>6)</sup> Zeeman 상이 두 개가 나타나는 것은  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 입자 크기가 7 nm 이상 되는  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 때문이다. 이들의 초미세 자기장 값을 비교해 보면 벌크 상태의 Fe<sup>+3</sup> 이온이 나타내는 값과 같은 값을 가짐을 알 수 있다.<sup>14)</sup> 분말 재료의 미세한 자기적 특성을 나타내는 초미세 자기장 값, 전기 사중극자 값, 이성질체 이동 값 등은 표 1에 제시하였다. 초미세 자기장 값의 경우  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 값이 유사하다는 특징이 있다. 스펙트럼 중앙에 한 개의 doublet은 초상자성 효과에 의한 강자성  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 전기 사중극자 분리에 의해 나타나는 값이다. 이와 같은 초상자성이 나타나는  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 입자 크기는 4-7 nm 인 것으로 알려져 있다.<sup>6)</sup> 분말 시료가 가지는 초상자성 효과인 doublet상을 모두 고려한 전체 피스비우어 분광 흡수율은 X선 분석과 마찬가지로 시료내  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비율이 각각 70%와 30% 였다. 일반적으로  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 열처리 온도가 높으므로 전기 폭발법에 의해서 생성된 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 한번의 간단한 공정으로 높은 수율의  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상을 얻을 수 있음을 알 수 있다. 그러나 최근에는 복잡하지만 화학적 공정을 통하여 순수한 나노 분말  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제조한 결과가 많이 나와 있다. 때문에 전기폭발 공정이 좀 더 의미를 갖기 위해서는 한번의 간단한 공정으로 100%의  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상을 얻을 수 있는 조건을 찾아야 할 필요가 있다. 이를 위하여 여타공정을 통하여  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 O<sub>2</sub>의 양에 매우 민감함을 알 수 있었으므로 전기폭발공정에서도 N<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>의 비를 조절하여 제

조하는 시도가 필요함을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

전기폭발 법으로 합성한 나노 분말 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 4-30 nm의 다양한 입경 크기를 가졌으며  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 각각 70%와 30% 비율로 혼합되어 있다. XRD, BET 분석 등을 통하여 평균 입자 크기가 약 20 nm 임을 알 수 있었다. 그러나 자화 측정값과 Mössbauer 스펙트럼으로부터 초상자성을 가지는 4-7 nm의 입자가 존재함을 확인할 수 있었다. 포화자화 값은  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상만 고려한다면 벌크재료의 30% 이다. SQUID 측정결과로 얻은 낮은 보자력과 자화곡선은 모두 초상자성 현상을 보임을 알 수 있었다. Mössbauer 스펙트럼으로부터 초미세 자기장값과 전기사중극자 이동값들은 전형적인  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 값을 가진다.

#### 참고문헌

1. R. W. Siegel and G. E. Fonger : Nanostruct. Master., **9** (1995) 205.
2. M. F. Hansen and S. Morup : J. Magn. Magn. Mater., **184** (1998) 262.
3. R. H. Kodama : J. Magn. Magn. Mater., **200** (1999) 359.
4. Q. Liu and Z. Xu : J. Appl. Phys., **79** (1996) 4702.
5. J. M. D. Coey : Phys. Rev. Lett., **27** (1971) 1140.
6. X. N. Xu, Y. Wolfus, A. Shaulov, Y. Yeshurun, I. Felner, I. Nowik, Yu. Kolytyn, and A. Gedanken : J. Appl. Phys., **91** (2002) 4611.
7. M. E. McHenry, M. A. Willard, and D. E. Laughlin : Prog. Mater. Sci., **44** (1999) 241.
8. Q. Li and Y. Wei : Mat. Res. Bull., **33** (1998) 579.
9. Q. Wang, H. Tang, J. Shi and G. Zou : Mat. Res. Bull., **36** (2001) 503.
10. Y. R. Uhm and C. S. Kim : J. Appl. Phys., **89** (2001) 7344.
11. Young Rang Uhm, Jae-Gwang Lee, Kwang-Ho Jeong and Chul Sung Kim : Mater. Sci. Forum, **373-376** (2001) 165.
12. G. Bate : Proceeding of the IEEE **74** (1986) 1513.
13. M. Rubinstein, V. G. Harris, B. N. das and N. C. Koon : Phys. Rev., **B50** (1994) 12550.
14. R. Keller and E. Schmidbauer : J. Magn. Magn. Mater., **162** (1996) 85.