

## 외스바우어 분광기법을 이용한 Fe-N 나노입자의 자기특성연구

오세진\*

주성대학 음향공학과, 충북 청원군 내수읍 덕암리 산4번지, 363-794

(2007년 1월 15일 받음, 2007년 2월 16일 최종수정본 받음)

화학기상응축공정법으로 세 가지 분해온도에서 제조된 나노 Fe-N 시료들을 외스바우어 분광기, XRD와 BET를 이용하여 자기 특성의 변화를 연구하였다. 분해온도가 낮을수록  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N의 형성이 용이하였으며, 중간온도에서의  $\epsilon$ -Fe<sub>2.12</sub>N을 거쳐 높은 분해 온도에서는  $\gamma$ -Fe가 주로 형성되었다. 높은 분해온도에서는 Fe와 N이 서로 잘 결합되지 못하였는데, 이는 Fe와 N을 결합시키기 위해서는 분해온도를 낮게 하는 것이 바람직하다는 것을 의미한다.

주제어 : 나노 Fe-N 입자, 화학기상응축공정법, 외스바우어 분광기, 평균입도, 자기특성

### I. 서 론

### II. 실험 방법

최근 자성재료의 분야에서 나노 자성입자에 대한 연구가 매우 활발하게 이루어지고 있다[1, 2]. 나노 자성입자는 벌크 또는 마이크로 자성입자들에 비하여 표면적 비율이 높을 뿐만 아니라, 입자의 나노화에 따른 재료의 고유특성들로 인하여 자성유체 또는 자기냉동장치 등에 광범위하게 활용되고 있다 [3]. 특히 나노의 크기를 갖는 입자의 경우에 벌크 상태에 비하여 자기적 성질이 크게 변하게 된다. 예를 들면, 자성재료의 입도가 어느 특정한 크기 이하가 되면 자기적 성질을 상실하게 된다. 이처럼 입자들의 자기적 성질은 입도뿐만이 아니고, 결정성, 형상, 조성, 구조 등에 의하여 달라질 수도 있다. 이와 같이 입자들에 관련한 특성들을 바꾸기 위하여 나노자성재료를 제조하기 위한 방법이나 조건들을 다르게 하고 있다.

나노입자들을 제조하는 방법은 기상응축법, 열분해법, 플라즈마법, 기계적 밀링법 등 여러 가지가 있다[4, 5]. 이들 방법 중에서 화학기상응축공정(Chemical Vapor Condensation : CVC)은 거의 모든 재료에 응용할 수 있는 특징을 가지고 있다. 그리고 나노입자들의 응집을 최소화하여 분자단위의 화학적 균일성을 유지할 수 있으며, 높은 생산성을 가지고 있다. 뿐만 아니라, 모든 재료의 단일상 또는 복합상의 나노분말입자의 제조도 가능하게 한다[6]. 본 연구에서는 외스바우어 분광기법을 이용하여 화학기상응축법으로 제조한 Fe-N 나노입자의 화학기상공정변수에 따른 자기적 특성 변화를 고찰하였다.

CVC 제조법의 기본적인 장비구성을 (Fig. 1)에 나타내었다. 고순도 NH<sub>3</sub> 가스를 버블링 유닛(bubbling unit)을 통하여 공급하였다. 전구체를 가열하는 로를 통과하면서 열분해시키고, 액체질소에 의해서 냉각되는 가운데 회전하고 있는 칠러(chiller)와 충돌하여 클러스터 또는 입자로 응축시켰다. 이 때 관상로의 온도를 450 °C로부터 1100 °C까지 온도를 바꾸어 가면서 전구체의 분해온도를 변화시켰으며, 나노분말이 제조된 챔버는 공기로 채워진 후에 개방되었다(Table I).

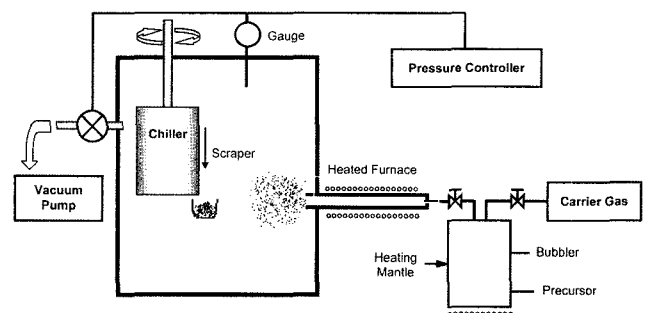


Fig. 1. Schematic diagram of Chemical Vapor Condensation (CVC) system.

Table I. The content of preparation conditions for Fe-N nanoparticles.

Sample	Decomposition temp. (°C)	Chamber atmosphere	Flow rate of carrier gas
A	450		
B	700	Air	60 sccm
C	1100		

\*Tel: (043) 219-1201, E-mail: seijin@jsc.ac.kr

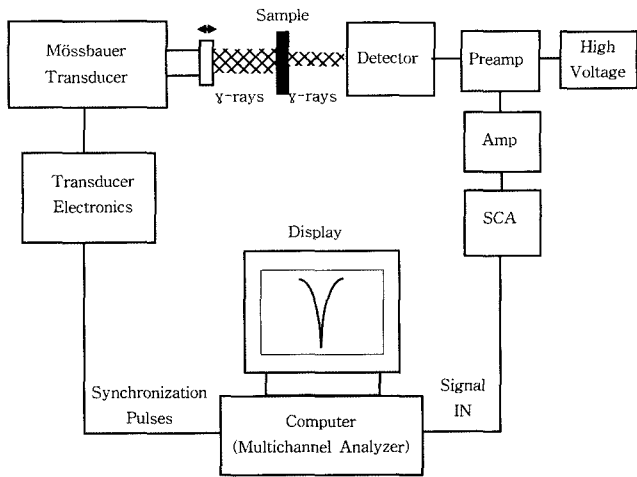


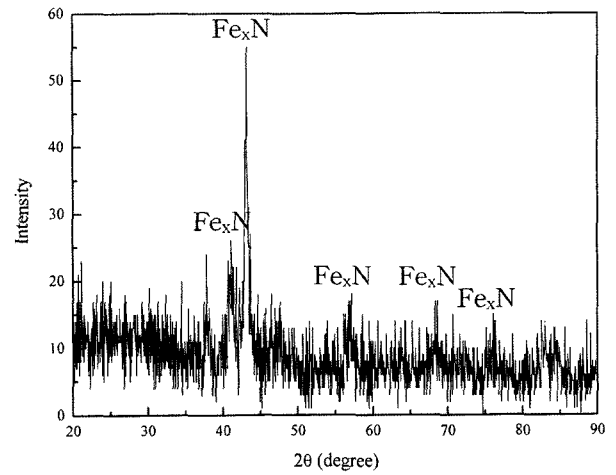
Fig. 2. Schematic diagram of Transmission Mössbauer Spectrometer system.

본 연구에서 제조된 각 시료들의 뫼스바우어 분석을 위하여, 약 15~20 mg의 각 시료들을 5 mg의 보론과 균일하게 섞은 후에 펠렛(지름 = 10 mm)으로 만들어 사용하였다. 뫼스바우어 스펙트럼은 투과형 뫼스바우어 분광기법(Transmission Mössbauer Spectroscopy)을 사용하여 상온(300 K)에서 실험하였다(Fig. 2). 이 때 사용된 감마선원은 50 mCi의 <sup>57</sup>Co/Rh이 사용되었다. 뫼스바우어 스펙트럼들은 상용의 PCMOSII 프로그램을 사용하여 트랜스미션 인테그랄 방법(transmission integral method)에 의해 피팅(fitting)된 후에, 각 시료들에 대한 정량적인 상분석 결과들을 제공하였다.

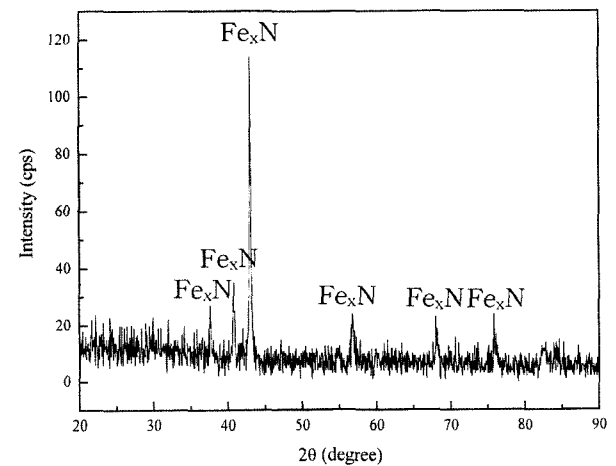
CuK $\alpha$ 선을 이용한 XRD를 활용하여 정성적인 상분석을 하였으며, 그 결과들을 뫼스바우어 분석과도 비교하였다. 그리고 각 시료들의 평균입도를 측정하기 위하여, 입자들을 구형으로 가정하여 BET법에 의하여 평균 비표면적을 측정하였다.

### III. 실험결과 및 논의

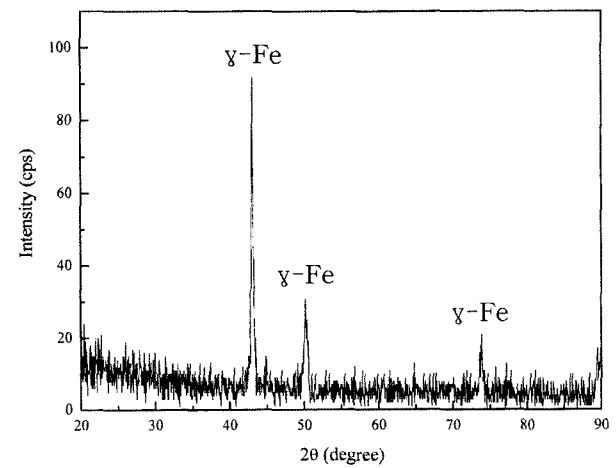
모든 시료들에 대한 XRD 스펙트럼들이 (Fig. 3)에 나타나 있다. 이들 스펙트럼에서 보면, 일반적으로 각 시료에 존재하는 상들에 대한 피크 패턴들이 대체로 잘 나타나 있다. 이는 BET 분석을 통해 각 시료들의 평균입도에서 보여주는 것처럼, sample A의 경우에만 평균입도(20.1nm)가 벌크보다 작지만, sample B와 C는 대체로 벌크 정도의 크기(50.8 nm & 44.9 nm)를 가지고 있음을 (Table II)에서 볼 수 있다. 따라서 sample A에 대한 XRD 스펙트럼은 다른 스펙트럼들에 비하여 다소간의 라인 브로드닝(line broadening : 피크의 높이가 감소하는 반면에 폭이 넓어지는 현상. 단, 피크의 전체적인 면적은 보존됨)이 발생하였음을 알 수 있다[7]. 이들 스펙트럼에 대한 정성적인 상분석을 (Table III)과 (Fig. 3)에



(a) Sample A



(b) Sample B



(c) Sample C

Fig. 3. XRD analysis of sample A-C.

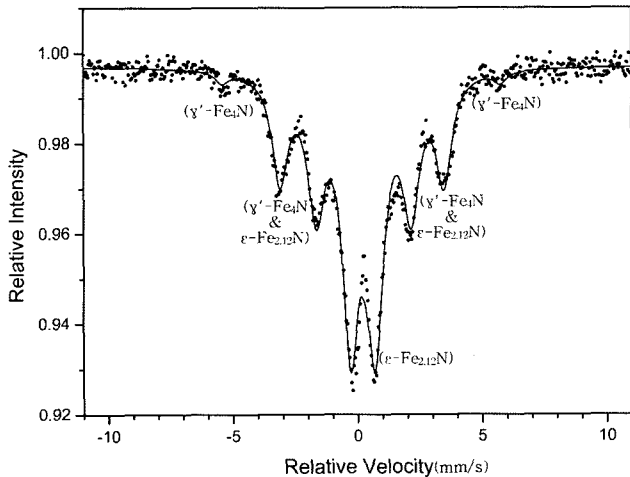
나타내었다. sample A와 B의 경우에는 Fe<sub>x</sub>N이 주된 상으로 나타났고, sample C의 경우에는 γ-Fe가 주로 형성되었음을 보여주었다. 여기서 x는 2에서 4까지의 값을 가질 수 있는데,

**Table II.** Average particle size of typical Fe-N nanoparticles by BET analysis.

Sample	A	B	C
Size (nm)	20.1	50.8	44.9

**Table III.** Phase analysis of typical Fe-N nanoparticles by XRD.

Sample	A	B	C
Fe <sub>x</sub> N	O	O	
γ-Fe			O



**Fig. 4.** Mössbauer spectrum analysis for sample A at 300 K.

이들의 차이에 의한 XRD 스펙트럼의 차이는 거의 없었다. 따라서 x값에 따른 그 이상의 자세한 상분해는 XRD 스펙트럼으로 수행하기가 어려웠다. 분해온도가 낮은 경우에는 주로 Fe<sub>x</sub>N가 형성되지만, 분해온도가 높아지게 되면 Fe<sub>x</sub>N 대신에 γ-Fe가 주로 만들어지고 있는 것을 알 수 있었다.

시료들에 대한 뫼스바우어 스펙트럼들이 (Fig. 4)에서 보여지고 있다. 이들 사이의 뫼스바우어 스펙트럼들이 모두 상이한 것으로 보아 이들의 자기적 특성들이 모두 다르다는 것을 알 수 있다. 다시 말하면, 자성재료와 비자성재료, 그리고 이들 중간의 시료들이 혼합적으로 나타나고 있다. 뫼스바우어 분광기법에서 어떤 재료가 자기적 성질을 가지고 있으면, 그 재료에 대한 핵의 자기쌍극자 모멘트( $\mu_N$ )와 핵의 자기장( $H$ )과의 상호작용에 의해 기인된 제만효과(Zeeman Effect)에 의해 6개의 피크로 구성된 스펙트럼(섹스텟, sextet)이 형성되게 된다[7-9]. 그러나 비자성재료의 경우에는 제만효과가 나타나지 않고, 핵의 전기사중극자 모멘트(nuclear electric quadrupole moment, Q)와 EFG(Electric Field Gradient)의 상호작용에 의해 기인된 사중극자분열만이 존재하여 두 개의 피크로 형성된 스펙트럼(doublet)이 나타나게 된다[7-9]. 본 연구에서 제조된 재료들을 구성하고 있는 상들에 대한 뫼스바우어 파

**Table IV.** Hyperfine parameters of the Fe-N phases.

Phase	IS (mm/s)	QS (mm/s)	H (T)
α-Fe	0.00	0.00	33.0
γ'-Fe <sub>4</sub> N	0.20	0.01	34.0
	0.27	-0.21	21.9
	0.27	0.10	21.6
	0.30	0.46	
ε-Fe <sub>2.12</sub> N	0.41	0.27	
γ-Fe	-0.9		

**Table V.** Mössbauer analysis of Fe-N nanoparticles (Error range : ± 2 %).

Sample	α-Fe	γ-Fe	ε-Fe <sub>2.12</sub> N	γ'-Fe <sub>4</sub> N
A			26	74
B			100	
C	15	85		

라미터들을 (Table IV)에 나타내었다[10].

Sample A에 대한 뫼스바우어 스펙트럼인 (Fig. 4)를 살펴보면, 스펙트럼의 중앙에 더블렛이 존재하고, 더블렛을 중심으로 양쪽으로 4개의 작은 피크들이 보여진다. 사실상 이들 4개의 피크 이외에도 중앙의 더블렛 속에 두 개의 피크들이 더 포함되어 있다. 따라서 총 6개의 피크로 이루어진 스펙트럼(섹스텟)으로써 자성을 지니고 있는 재료의 상(phase)은 ε-Fe<sub>2.12</sub>N과 γ'-Fe<sub>4</sub>N임이 분석결과에 의해 밝혀졌다(Table V). 그리고 스펙트럼의 중앙에 있는 더블렛은 ε-Fe<sub>2.12</sub>N의 비자성 성분으로 분석되었다. 따라서 sample A는 ε-Fe<sub>2.12</sub>N과 γ'-Fe<sub>4</sub>N의 두 가지 상들로 구성되었는데, 이 상들에 대한 구성 비율은 26%와 74%로써, γ'-Fe<sub>4</sub>N가 주된 상으로 나타났다. 뫼스바우어 스펙트럼에서 베이스라인(baseline)의 폭이 약간 넓은 것을 볼 수 있다. 이는 BET 분석에 의해 지시된 것처럼, sample A의 평균입도(20.1 nm)가 벌크에 비하여 작기 때문인 것으로 판단된다. 반면에, 각 피크들이 예리하게 나타나고 있는 것은 본 자성재료의 결정성이 크게 떨어지지 않는 것을 의미한다. 따라서 본 시료의 평균입도가 벌크와 비교하여 다소간 작지만, 결정성은 크게 나쁘지 않는 것으로 판단된다. 이러한 뫼스바우어 분석은 XRD 스펙트럼을 활용한 상 분석을 좀 더 자세히 분석할 수 있었다. 왜냐하면 (Table IV)에서 보여주는 것처럼, ε-Fe<sub>2.12</sub>N과 γ'-Fe<sub>4</sub>N 사이의 뫼스바우어 파라미터들이 큰 차이를 보이고 있기 때문이다. 따라서 XRD와 뫼스바우어 분석결과들이 서로 잘 일치하고 있음을 볼 수 있었다.

Sample B의 뫼스바우어 스펙트럼은 sample A에 비하여 매우 다른 것을 쉽게 (Fig. 5)에서 볼 수 있다. 다시 말하면, sample A의 스펙트럼은 섉스텟과 더블렛으로 구성되어 있었으나, sample B의 경우에는 더블렛으로만 구성되어 있다.

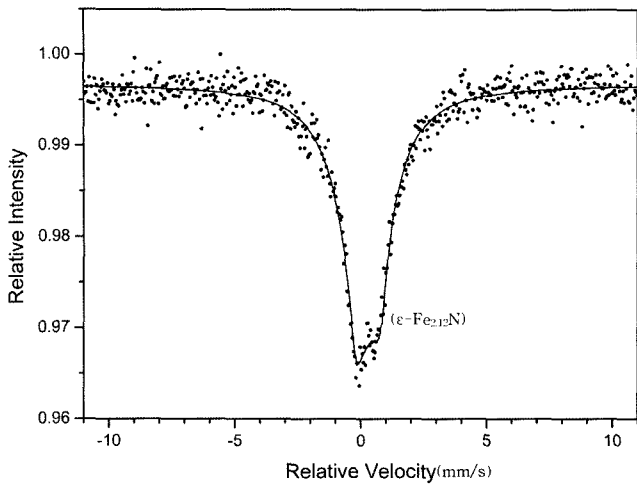


Fig. 5. Mössbauer spectrum analysis for sample B at 300 K.

스펙트럼 중앙에 있는 더블렛은  $\epsilon\text{-Fe}_{2.12}\text{N}$ 에 의한 것으로 분석되었으며, sample A의 주된 상이었던  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ 과 다른 상들이 나타나지 않았다. 따라서 sample B의 시료가 모두  $\epsilon\text{-Fe}_{2.12}\text{N}$ 만으로 이루어져 있음을 (Table V)에 나타내었다. 그러나 BET 분석결과에 의하면, 본 시료의 평균입도가 50.8 nm로써 거의 벌크의 크기에 이르고 있음에도 불구하고 뫼스바우어 스펙트럼에 대한 베이스라인의 폭은 매우 크게 나타나고 있다. 이처럼 베이스라인의 폭이 넓은 것이 평균입도의 감소에 의한 결과가 아니라면, 결정성이 낮을 가능성이 있게 된다. 그러나 sample B에 대한 XRD 스펙트럼을 보게 되면,  $\text{Fe}_x\text{N}$ 에 대한 피크들이 매우 예리하게 나타나고 있다. 이러한 결과는 BET 분석에 의한 평균입도도 뒷받침하고 있는 결과로써,  $\epsilon\text{-Fe}_{2.12}\text{N}$ 의 결정성이 나쁘지 않다는 것을 말해주는 것이다. 따라서 뫼스바우어 스펙트럼에서 넓은 베이스라인 폭을 가지는 특성에 대한 정확한 원인이 밝히기 위하여 현재 심층적인 분석을 진행하고 있다. 그리고 sample A에서의 베이스라인의 폭이 다소간 넓었던 것도 평균입도의 감소와 함께 26%를 차지하고 있는  $\epsilon\text{-Fe}_{2.12}\text{N}$ 의 존재에 의한 것으로 설명할 수 있을 것이다.

Sample C의 경우에도 다른 시료들에 비하여 큰 차이를 보이고 있다(Fig. 6). 우선 뫼스바우어 스펙트럼에서 베이스라인의 폭이 매우 얇게 나타나 있으며, 뫼스바우어 피크들 역시도 매우 선명하게 보여지고 있다. 여기서 베이스라인의 폭이 매우 얇게 나타나는 것은 BET 분석에서 보여 준 평균입도가 44.9 nm로써 벌크의 크기와 큰 차이가 없는 것과 동일한 결과라고 할 수 있다. 그리고 (Fig. 6)에서 보여주는 것처럼, sample C는 자기적 성질을 갖는  $\alpha\text{-Fe}$ 와 비자성 상인  $\gamma\text{-Fe}$ 들로 구성되어 있음을 알 수 있다. 특히 이들 사이에는  $\alpha\text{-Fe}$ 이 15% 그리고  $\gamma\text{-Fe}$ 이 85%의 비율로 구성되어 있었다(Table

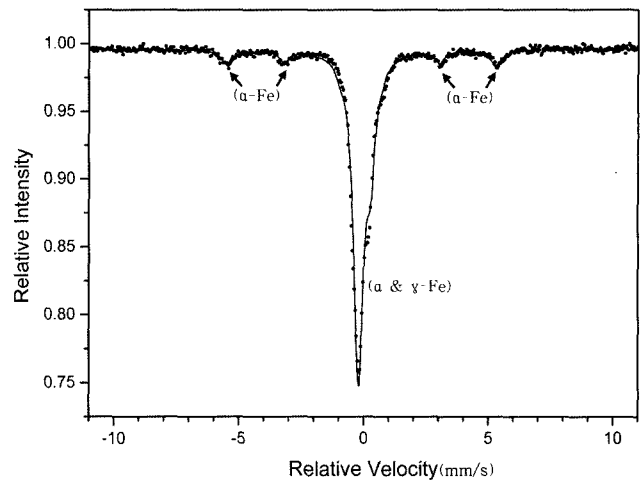


Fig. 6. Mössbauer spectrum analysis for sample C at 300 K.

V). 비록 XRD 분석에서는 15%의 구성비율을 갖는  $\alpha\text{-Fe}$ 이 스펙트럼에 나타나고 있지 않지만,  $\gamma\text{-Fe}$ 의 존재는 정확하게 일치하고 있다.

(Table I)에서 보여주는 것처럼, 본 연구에 사용된 세 개의 시료들은 단지 분해온도만에 의한 차이를 가지고 제조되었다. 위에서 분석한 결과들과 같이, 이들 분해온도의 차이는 시료의 상들을 바꾸는 결과로 나타났다. 가장 분해온도가 낮은 sample A의 시료에서 가장 높은 sample C의 시료에 형성된 네 가지 종류( $\epsilon\text{-Fe}_{2.12}\text{N}$ ,  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ ,  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\gamma\text{-Fe}$ )의 상들과 그들 각각에 대한 구성비율을 살펴보면 다음과 같다. 분해온도가 낮을수록  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ 이 형성되며,  $\epsilon\text{-Fe}_{2.12}\text{N}$ 을 거쳐 높은 분해온도에서는  $\gamma\text{-Fe}$ 와  $\alpha\text{-Fe}$ 로 형성됨을 알 수 있었다. 뿐만 아니라, 분해온도가 높아지면서 Fe와 N이 서로 잘 결합하지 못하고 순수한 철성분의 형태로 형성됨을 알 수 있다. 이와 같은 결과로서, Fe와 N을 잘 결합시키기 위해서는 분해온도를 낮게 하는 것이 바람직하다는 것을 말해 주는 것이다.

#### IV. 결 론

뫼스바우어 분광기와 XRD를 이용하여, 화학기상증착공정으로 제조한 나노 Fe-N 입자의 아래와 같은 특성들을 얻을 수 있었다.

- (1) 분해온도에 의하여 시료의 상들이 달라졌다.
- (2) 분해온도가 낮을수록  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ 의 형성이 용이하다.
- (3) 중간온도에서의  $\epsilon\text{-Fe}_{2.12}\text{N}$ 을 거쳐, 높은 분해온도에서는  $\gamma\text{-Fe}$ 가 주로 형성된다.
- (4) 높은 분해온도에서는 Fe와 N이 서로 잘 결합하지 못하고 순수한 철의 형태로 형성되었다.
- (5) 이러한 결과는 Fe와 N을 결합시키기 위해서는 분해온

도를 낮게 하는 것이 바람직하다.

### 참고문헌

[1] M. Nastasi, D. M. Parkin, and H. Gleiter, Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultra-Fine Microstructure, (Kluwer Academic Publishers, 1993) pp.3.

[2] A. S. Edelstein and R. C. Cammarata, Nanomaterial: Synthesis Properties and Application, (Institute of Physics Publishing, London, 1996) pp.3.

[3] H. Gleiter, Nanostructured Mater., **1**, 1 (1992).

[4] W. R. Canon, S. C. Danforth, J. H. Flint, J. S. Haggerty, and R. A. Mara, J. Amer. Cer. Soc., **65**, 330, (1982).

[5] G. D. Ulrich, Chem. and Engin. News, August 22, (1984).

[6] H. Hahn and R. S. Averbach, J. Appl. Phys., **67**, 1113 (1990).

[7] S.-J. Oh, Ph.D Thesis, Old Dominion Univ. (1997).

[8] L. H. Bowen, E. De. Grave, and R. E. Vandenberghe, Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science Vol. 1, Ed. G. J. Long, Plenum Press, New York (1993) pp.115.

[9] P. Gutlich, R. Link, and A. Trautwein, Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry, Berlin, Heidelberg, New York (1978) pp.29.

[10] P. Schaaf, Hyperfine Interactions, **111**, 113 (1998).

## Study of Magnetic Property of Fe-N Nanoparticle Using Mössbauer Spectroscopy

Sei-Jin Oh\*

Dept. of Acoustical Eng., JuSeong College, DaeAm-Ri NaeSoo-Ub ChengWon-Kun, ChungBuk 363-794, Korea

(Received 15 January 2007, in final form 16 February 2007)

Three nano-sized Fe-N particle samples synthesized by Chemical Vapor Condensation (CVC) were analyzed using Mössbauer spectroscopy, XRD and BET. The synthesized nanoparticles consisted of  $\epsilon$ -Fe<sub>2.12</sub>N,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\alpha$ -Fe and  $\gamma$ -Fe.  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N was mainly formed at the low decomposition temperature. With increasing decomposition temperature, the phase was changed to  $\gamma$ -Fe via  $\epsilon$ -Fe<sub>2.12</sub>N. For synthesizing Fe-N phases, this study implies that the low decomposition temperature is better than high temperature during Chemical Vapor Condensation.

**Keywords :** nano-sized Fe-N particle, chemical vapor condensation, Mössbauer spectroscopy, average particle size, magnetic property