

## Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 분말제조와 자기적 특성

권우현 · 이승화 · 채광표 · 이재광\*

건국대학교, 자연과학대학 전자정보전공, 충북 충주시 단월동 322, 380-701

서정철

원광대학교, 반도체 · 광디스플레이학부, 전북 익산시 신용동 344-2, 570-749

(2009년 8월 28일 받음, 2009년 9월 29일 최종수정본 받음, 2009년 9월 30일 게재확정)

Sol-gel 법을 이용하여 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 분말을 합성하였으며, 합성한 분말의 구조적 특성, 입자의 모양 및 크기, 자기적 특성에 관하여 연구하였다. 두 가지의 다른 성분비 (Fe<sup>2+</sup>와 Fe<sup>3+</sup>의 몰 당량비를 1:2와 Fe<sup>2+</sup>만을 사용)와 2-methoxyethanol 용매를 사용하여 refluxing한 후, 질소 분위기에서 200~600 °C로 열처리하여 페라이트 분말을 합성할 수 있었다. X-선 회절기를 이용하여 합성한 시료의 결정구조를 확인한 결과 두 경우 모두 250 °C 이상의 열처리로 단일상의 spinel 페라이트가 만들어짐을 확인할 수 있었다. 전계방출 주사전자현미경을 이용하여 관측한 결과에 의하면 열처리 온도가 높아짐에 따라 입자의 크기 증가를 관측할 수 있었다. Mössbauer 분광 실험에서 입자의 크기 변화에 따른 상자성체에서 준강자성체로의 전이를 관측할 수 있었다. 몰 당량비를 1:2의 비율로 혼합 후 250 °C에서 열처리한 분말은 크기가 상자성체와 준강자성체의 경계에 위치하며 이중 78 %의 시료는 준강자성체의 특성을 22 %의 분말은 상자성체의 특성을 가짐을 알 수 있었다. Fe<sup>2+</sup> 이온만을 사용하는 만든 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 분말은 200 °C의 열처리로 spinel 구조를 가지나 입자의 크기가 작아서 상자성체의 특성을 지닌다. 250 °C 이상에서 열처리한 시료는 준비 방법에 무관하게 전형적인 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 분말의 연자성 특성을 보이고 있으며, 열처리 온도가 높아감에 따라 포화자화가 증가하고 보자력 또한 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

**주제어** : 페라이트, Mössbauer 분광, 졸-겔 방법 및 자기변화

### I. 서 론

자성 페라이트는 화학적인 안정성, 높은 내구성 및 다양한 전자기적 특성으로 기초적인 전자기적 특성 및 이들의 활용에 관한 많은 연구들이 진행되고 있다[1]. 이러한 연구결과는 일상생활의 다양한 부품소재로의 활용을 가능하게 하였다. 또한 산화물 자성체를 만드는 다양한 방법이 소개되고 있다. 산화물을 이용한 세라믹 합성법, 습식합성법 등 다양한 방법들이 개발되고 있으며, 초음파를 이용한 산화물 합성법과 같이 새로운 방법이 계속적으로 개발되고 있다. 본 연구에서 합성하고자 하는 초미세 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 분말은 의료용 소재로의 활용이 기대되어 연구가 활발히 진행되고 있다[2]. 초미세 입자의 자기적 특성은 거대 입자와 다른 독특한 특성을 나타내며, 따라서 다양한 초미세 입자 페라이트 분말에 관한 연구가 진행되어 왔다[3-6]. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 분말의 입자 크기에 따른 자기적 특성에 관한 연구는 열처리 온도가 높아짐에 따라 Fe<sup>2+</sup>가 Fe<sup>3+</sup>로 변화되어 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상 형성하므로 단일상의 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 분말 합성에 문제점을 보이고 있었다[7]. 이런 문제점을 해결하기 위하여 산화 방식을 위한 Ar 혹은 N<sub>2</sub> 분위기에서의 열처리가 필요하다[6]. 본 연구에서는 sol-gel법을 이용하여 시료를 혼합

하고 질소 분위기에서 열처리하려 한다. X-선회절기를 이용하여 열처리한 입자의 결정성을 확인하고, 전계방출 주사전자현미경(FESEM)로 입자의 크기 및 모양을 관측하고자 한다. Fe 이온의 분포와 미세 입자의 자기적 성질에 관한 연구를 위하여 Mössbauer 분광기 및 진동시편자력계(VSM)을 이용하여 열처리 온도 변화에 따른 시료의 자기적 특성을 측정하려 한다.

### II. 실험 방법

Sol-gel법을 사용하여 두 가지 다른 성분비로 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 분말 시료를 제조하였다. 98 %의 Fe(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>와 99.9 %의 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O를 a) 당량비 1:2와 b) Fe(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>만을 사용하여 2-methoxyethanol(2-MOE) 용매에 용해한 후 약 80 °C 온도에서 12시간 동안 자석 교반기를 이용하여 시약을 반응시킨다. 용매 150 cc에 시약의 총량 6~8 g으로 용액을 희석하여 사용하였다. 두 종류의 반응이 발생한 용액을 90 °C 온도의 건조기에서 24시간 동안 건조하여 2-MOE가 충분히 제거된 분말을 준비하였다. 건조된 분말은 유발을 이용하여 짧은 시간 동안 분쇄한 후, 열처리 온도에 따른 페라이트의 특성을 연구하기 위하여 200, 250, 300, 400, 500와 600 °C에서 각각 6시간 동안 질소 분위기하의 열처리로 spinel 페라

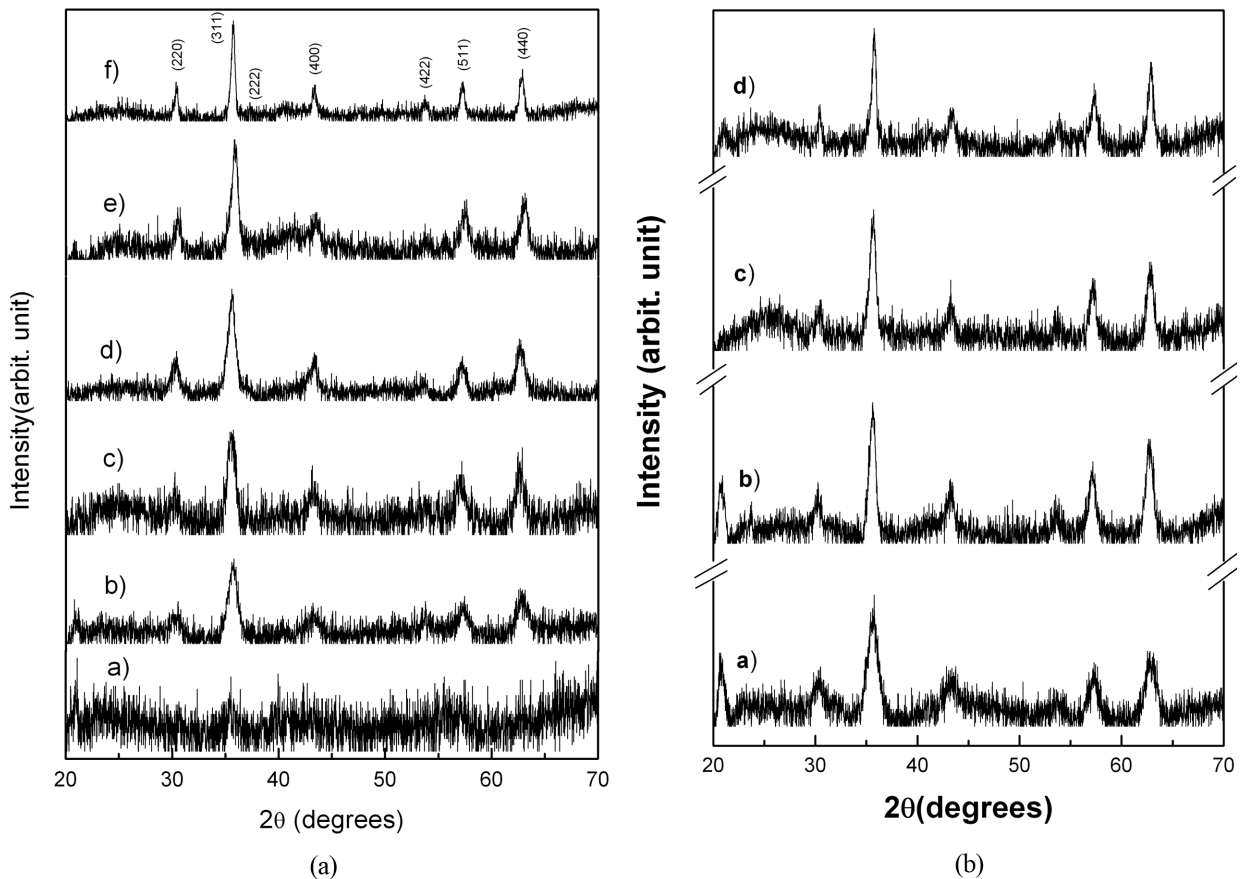
\*Tel: (043) 840-3624, E-mail: jglee01@kku.ac.kr

이트 분말을 얻었다. 열처리 초기에는 산소와 시약 분해 시 발생하는 가스를 제거하기 위하여 많은 양의 질소를 사용하였으나, 일정한 온도에 도달하고 나서는 질소 양을 분당 5~10 cc의 흐름으로 유지하였다. 열처리한 분말의 결정성을 조사하기 위하여 Cu-K $\alpha$  선을 방출하는 X-선 회절분석기(Philips사의 PW1700: XRD)를 이용하여 입자의 결정 구조와 열처리 온도에 따른 입자의 크기 변화를 측정하였다. 또한, 열처리 온도에 따른 입자의 크기와 모양에 관한 고배율의 관측을 위하여 전계방출 주사전자현미경(FESEM)을 이용하여 입자를 관측하였다. 열처리 온도의 변화에 따라 입자들의 준강자성-상자성 변화와 페라이트 결정내의 Fe 이온 분포 측정을 위하여 Mössbauer 분광 실험을 실시하였다. 페라이트 입자의 거시적 자기 특성을 위하여 진동시편자력계를 이용하여 상온에서 열처리 온도(입자의 크기)에 따른 변화에 따른 포화자화 값과 보자력의 변화에 관하여 연구하였다. 측정된 Mössbauer 분광 spectrum은 Lorentzian 함수를 모함수로 하는 컴퓨터 프로그램을 이용하여 최소제곱법으로 data를 fitting 하였다. 자화특성 측정을 위하여 최대 6 kOe의 자기장을 사

용하였으나, 이러한 자기장은 모든 페라이트 입자를 포화자화 값을 가지게 하기에는 충분하지 않으나, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 분말이 연자성체의 특성을 가지므로 입자 크기에 따른 자기적 특성을 이해하기에는 충분한 자기장의 세기이다.

### III. 실험 결과

Figure 1(a)은 당량비(1:2)의 조건으로 준비한 분말로 열처리 온도에 따른 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 분말의 XRD 측정 결과이다. XRD 결과에 의하면 200 °C에서 페라이트 분말의 (311) 면에 대한 주 peak이 관측되기 시작하였으며, 250 °C 이상 온도에서 열처리한 경우에는 페라이트 입자의 모든 peak이 관측되었다. 이것은 250 °C 이상의 열처리로 sol-gel법을 이용하여 합성한 분말이 spinel 구조의 입자로 형성된 것을 의미한다. 또한, 다른 산화물 합성에서와 같이 열처리 온도의 증가에 따라 입자의 주 peak 폭이 감소하는 경향을 나타내고 있는 것은 열처리 온도를 높임에 따라 입자가 커지기 때문이다. 열처리온도의 변화로는 주 peak의 위치 변화는 관측되지 않고 있다.



**Fig. 1.** (a) X-ray diffraction diagrams of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> powders made with Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> = 1/2 as a function of annealing temperatures: a) 200, b) 250, c) 300, d) 400, e) 500 and f) 600 °C. (b) X-ray diffraction diagrams of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> powders made with only Fe<sup>2+</sup> as a function of annealing temperatures: a) 200, b) 250, c) 300 and d) 400 °C.

Figure 1(b)는  $Fe^{2+}$  이온의 조건으로 준비한 분말을 200, 250, 300와 400 °C에서 열처리한  $Fe_3O_4$  분말의 XRD 측정 결과이다. 200와 250 °C에서 열처리한 분말의 XRD 결과에 의하면  $2\theta \approx 21^\circ$  근처에 spinel 페라이트와 다른 구조에 의한 peak이 관측되었으나, 300 °C 이상의 열처리에서는  $Fe_3O_4$  분말에 의한 peak을 관측됨을 알 수 있다. 이러한 결과는  $N_2$  분위기의 열처리 중  $Fe^{2+}$ 의 일부가  $Fe^{3+}$ 로 변화하여 spinel 페라이트를 구성하는 것으로 해석할 수 있다. Figure 1(a)의 결과에 비교하여  $Fe^{2+}$  이온만을 이용하여 합성한 페라이트는 낮은 온도(200 °C)의 열처리로 spinel 페라이트의 모든 peak의 관측이 되고 있다. 이것은 당량비의 조건으로 준비한 시료에 비하여  $Fe^{2+}$ 의 이온만을 이용하여 합성한 분말이 보다 낮은 온도에서 합성됨을 알 수 있다. 열처리 온도가 높아짐에 따라 XRD 측정 결과는 당량비의 조건으로 준비한 시료와 유사한 XRD 특성을 보인다.

Figure 2는 당량비의 조건으로 준비한 시료를 250, 300, 400, 및 500 °C의 온도에서 열처리한  $Fe_3O_4$  분말을 20만 배의 배율로 확대하여 관측한 전계전자현미경 사진이다. 이러한 전자현미경 사진은 sol-gel법을 이용하여 제작한 시료의 전형적인 모양을 나타내고 있으며, 열처리 온도의 높아짐에 따라 입자의 크기가 증가하는 경향을 보인다. 500 °C에서 열처리한 입자는 30~40 nm의 입자 크기와 250 °C에서 열처리한 입자의 크기는 10~20 nm의 크기를 보인다. 저온서 고온으로 열처리 온도가 높아짐에 따라 입자의 크기가 급진적으로 커지

는 경향을 보이지는 않으나, 입자의 모양이 보다 선명하고 크기가 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 입자 크기의 변화는 Fig. 1(a)에서 열처리온도의 증가에 따른 (311) 면의 peak 폭이 감소하는 것과 같은 결과를 의미한다.

Figure 3(a)는 철의 당량비(1:2) 조건으로 준비한 분말을 다양한 온도에서 열처리한 후에 상온에서 측정된  $Fe_3O_4$  분말의 Mössbauer 흡수 spectrum이다. 200 °C 열처리한 입자의 Mössbauer spectrum은 두 개의 doublet 공명흡수선으로 fitting한 결과이다. 입자가 상자성 특성을 보이고 있음을 의미한다. Spectrum의 분석 결과는  $Fe^{2+}$ 로 독립된 입자 형태를 유지하는 분석결과를 보이고 있으나, 정확한 구조나 산화물 형태에 관하여서는 좀 더 많은 연구를 필요로 한다. Figure 3(a)의 b)는 250 °C에서 열처리한 입자의 경우 상자성 특성과 준강자성 특성을 동시에 가짐을 보여준다. 이것은 sol-gel법으로 합성 열처리한 분말의 크기는 준강자성-상자성 전이가 일어나는 입자의 크기를 중심으로 Gaussian 분포를 하며, 22%의 분말은 입자 크기가 너무 작아서 상자성체의 특성이고, 78%의 분말은 충분한 입자크기로 준강자성의 특성을 가지는 것을 뜻한다. 열처리 온도가 300 °C보다 높은 경우에는 전형적인  $Fe_3O_4$  분말의 Mössbauer 흡수 spectrum과 같은 형태를 보이고 있다. 이것은 Fig. 1(a)과 Fig. 2의 실험 결과와 같이 열처리 온도를 높임에 따라 입자의 크기가 증가하게 되고, 입자 크기의 변화로 인한 준강자성-상자성의 변위가 발생하는 것을 Mössbauer 분광실험을 통하여 확인할 수 있었다.

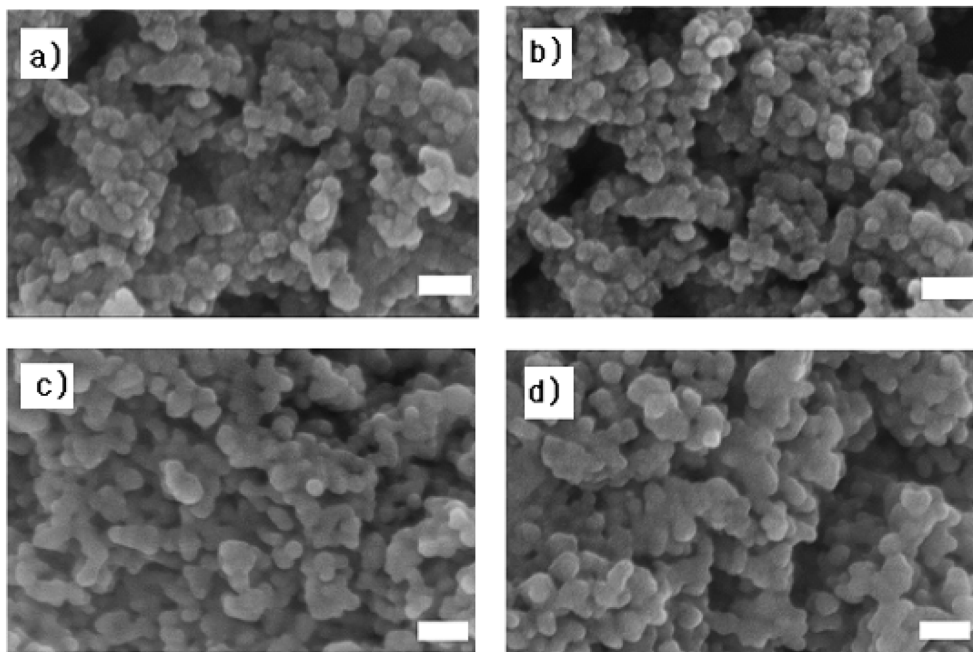
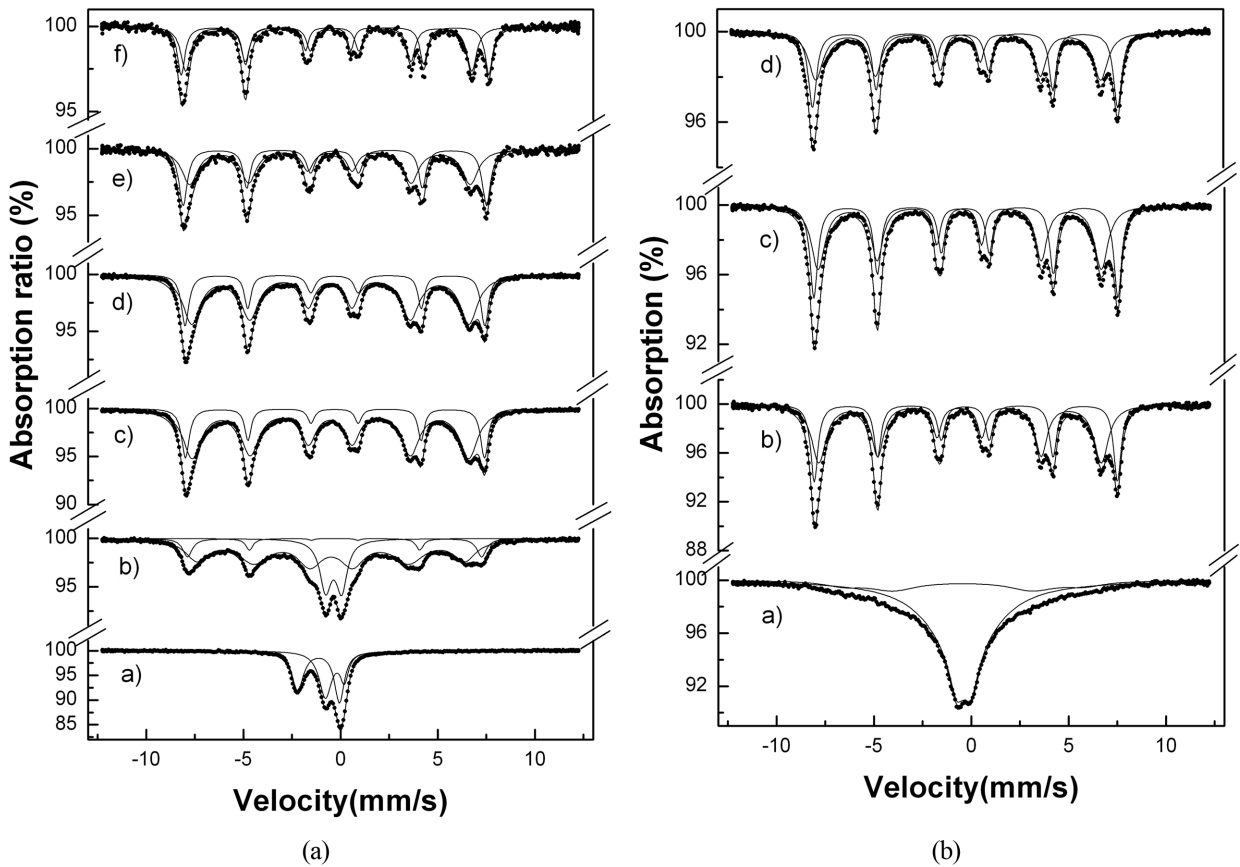


Fig. 2. Scanning electron micrographs of  $Fe_3O_4$  powders annealed at various temperatures: a) 250, b) 300, c) 400, and d) 500 °C. The marked length is 10 nm.



**Fig. 3.** (a) Mössbauer spectra of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> powders made with Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> = 1/2 as a function of annealing temperatures: a) 200, b) 250, c) 300, d) 400, e) 500 and f) 600 °C. (b) Mössbauer spectra of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> powders made with only Fe<sup>2+</sup> as a function of annealing temperatures: a) 250, b) 300, c) 400, and 600 °C.

Figure 3(b)는 Fe<sup>2+</sup> 이온만을 이용하여 준비한 분말을 200, 250, 300와 400 °C에서 열처리한 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 분말의 Mossbauer 흡수 spectrum이다. 200 °C에서 열처리한 분말은 전형적인 상자성체에 의한 공명흡수선의 모양을 보이고 있다. 그러나 Fig. 3(a)의 200 °C 열처리 분말의 spectrum과 같은 Fe<sup>2+</sup>에 의한 doublet의 공명흡수선 관측되진 않았다. 이것은 Fig. 1(b)의 XRD 측정결과와 같이 Fe<sup>2+</sup> 이온들이 모두 spinel 구조를 이루고 있어 Fe<sup>2+</sup> 이온이 독립적으로 존재하기 않기 때문으로 해석된다. 250 °C에서 열처리한 분말의 Mössbauer spectrum은 Fig. 3(a)의 b)와 달리 spinel 구조를 가지는 준강자성체에 의한 흡수 spectrum으로만 구성되어 있다. 이것은 분말의 자기적 특성이 준강자성의 특성을 가짐을 의미하며 이러한 결과로부터 200와 250 °C 사이에서 열처리한 분말의 크기에서 자성-상자성 변위가 발생하는 것으로 추론 할 수 있다. 300와 400 °C에서 열처리한 분말의 공명흡수 spectrum은 Fig. 3(a)의 spectrum과 매우 유사한 경향을 보이고 있다. 이것은 Fe<sup>2+</sup> 일부가 N<sub>2</sub> 분위기에서의 열처리 도중 Fe<sup>3+</sup>로 산화되어 spinel 구조인 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 자성체로 합성된 것으로 해석할 수 있다.

고온에서 합성한 공명흡수선의 Mössbauer parameter는 산화물로 측정된 parameter 값과 유사한 값을 가짐을 알 수 있다.

Figure 4(a)는 당량비를 유지하여 열처리한 분말을 VSM로 측정된 자성 특성 결과로 열처리 온도의 높아짐에 따라 포화자화와 보자력 값의 증가를 보인다. 포화자화 증가는 입자 크기의 변화로 설명할 수 있으며, 300 °C 이상에서 합성한 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 분말의 전형적인 연자성체의 특성을 보이고 있다. 200 °C에서 열처리한 분말이 낮은 포화자화 값을 가지는 것은 매우 적은 양의 시료만이 spinel 구조를 가지고 대부분 super-paramagnetic 특성을 가지기 때문이다. 보자력이 82 Oe를 나타내고 있으나 이것은 포화자화 값이 매우 적어서 정확한 측정값을 구하기 어려워서 발생한 것으로 큰 물리적 의미는 없다. 250 °C에서 열처리한 분말의 경우에는 Mössbauer 분광실험에서 나타난 것과 같이 22%의 분말이 상자성 특성을 유지하고 있어 200 °C에서 열처리한 분말보다 포화자화가 증가하였으나, 고온에서 열처리한 분말보다는 낮은 값을 가지게 되었다. 낮은 보자력은 상자성 특성을 가지는 입자들이 준강자성 특성을 가지는 입자의 자화변화에 관여하기 때문이다.

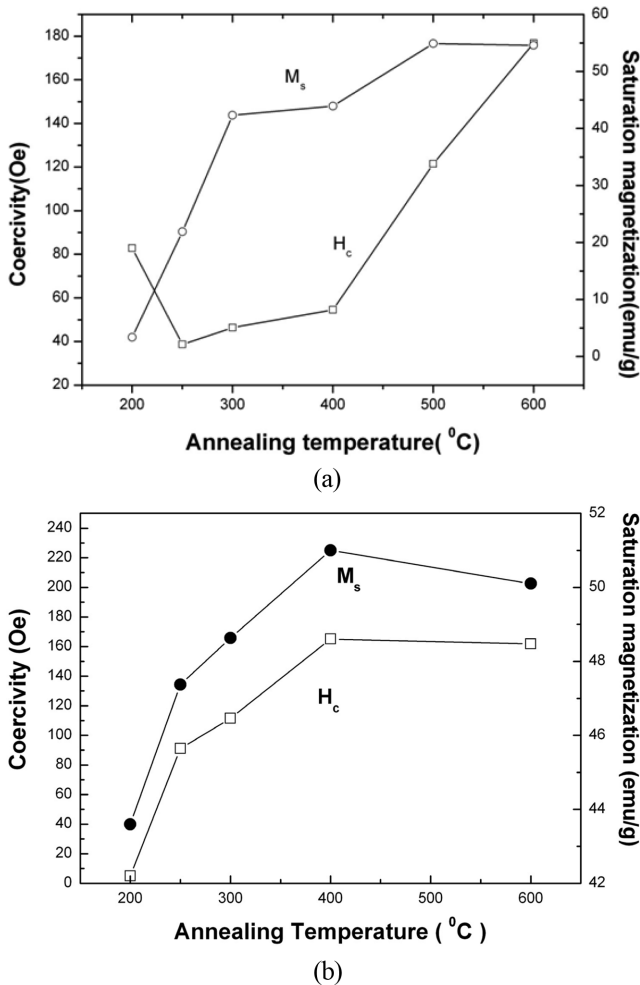


Fig. 4. (a) Saturation magnetization and coercivities of the powders made with  $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 1/2$  as a function of annealing temperatures. (b) Saturation magnetization and coercivities of the powders made with only  $Fe^{2+}$  as a function of annealing temperatures.

입자가 커짐에 따라 포화자화의 증가와 보자력의 증가는 sol-gel법을 이용하여 만든 spinel 페라이트의 전형적인 현상이다. 500  $^{\circ}C$  이상의 열처리에서 포화자화의 증가가 없는 것은 Fe 이온들이 모두 페라이트 구조를 이루고 있으며, 구조를 이루는 입자의 크기가 충분히 커 입자가 준강자성 특성을 가지기 때문이다. 700  $^{\circ}C$  이상의 열처리에서도 큰 포화자화의 변화가 없을 것이 예상된다. Figure 4(b)는  $Fe^{2+}$ 을 이용하여 합성한 입자의 열처리 온도변화에 따른 자화특성을 특정한 결과이다. Figure 4(a)와 같이 열처리 온도가 높아짐에 따라 포화자화와 보자력의 증가를 보이고 있다. 200  $^{\circ}C$ 에서 열처리한 분말의 포화자화는 43 emu/g과 보자력 8 Oe의 값을 보이고 있다. 이 시료의 값 들은 Fig. 4(a)의 결과보다 높은 것은 200  $^{\circ}C$ 의

열처리로 spinel 페라이트의 구조를 이루지만 입자의 크기가 작아서 super-paramagnetic 특성을 보이기 때문이다. 250  $^{\circ}C$  이상에서 열처리한 시료의 포화자화와 보자력은 전형적인 연자성의 특성을 보임을 알 수 있다. 600  $^{\circ}C$ 에서 열처리한 분말은 보자력 157 Oe와 포화자화 52 emu/g로 준비 방법에 무관하게 유사한 값을 보임을 알 수 있었다.

#### IV. 결 론

$Fe_3O_4$  분말 제조는 열처리 중에  $Fe^{2+}$ 의  $Fe^{3+}$  변화로 인한  $Fe_2O_3$ 가 생성되어 원치 않은 전자기적 특성을 가지게 된다. 산화반응을 방지하기 위하여 질소 분위기에서 250  $^{\circ}C$  이상의 열처리로 다른 구조가 섞이지 않은 단일상의 spinel 페라이트를 만들 수 있었다. 열처리온도 증가에 따라 페라이트의 입자크기가 커지게 되어 시료의 자기적 특성이 상자성체에 준 강자성체로의 상변화를 관측할 수 있었다. 이러한 입자 크기 변화는 XRD 실험결과, FESEM 관측결과 및 Mössbauer 분광 실험을 통하여 확인 할 수 있었다. 또한 VSM을 이용하여 측정한 결과 고온에서 제조한 시료는 전형적인 연자성 페라이트의 특성을 보이고 있다. 또한  $Fe^{2+}$  이온만을 이용하여 합성한  $Fe_3O_4$  분말이 보다 낮은 열처리 온도에서 형성됨을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2003학년도 건국대학교의 지원에 의하여 연구되었음.

#### 참고문헌

- [1] A. Goldman, *Modern Ferrite Technology*, Van Nostrand Reinhold, New York(1990).
- [2] S. W. Hyun, T. Kouh, S. J. Kim, and C. S. Kim, *J. Appl. Phys.*, **105**, 07A506-1(2009).
- [3] J. L. Dormann and D. Fiorani (Eds.), *Magnetic Properties of Fine Particles*, North-Holland, Amsterdam(1992).
- [4] G. C. Hadjipanayis and R. W. Siegel (Eds.), *Nanophase Materials: Synthesis, Properties, Application*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht(1994).
- [5] R. C. Ashoori, *Nature*, **379**, 413(1996).
- [6] 이승화, 이재광, 채광표, 권우현, 김철성, *한국자기학회지*, **19**, 57(2009).
- [7] R. Y. Hong, J. H. Li, H. Z. Li, J. Ding, and D. J. Wei, *J. Mag. Mat.*, **239**, 160(2002).

## Growth of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Particles and Their Magnetic Properties

Woo Hyun Kwon, Seung Wha Lee, Kwang Pyo Chae, and Jae-Gwang Lee\*

*Department of Applied Physics, Konkuk University, Chungju 380-701, Korea*

Jung Chul Sur

*Department of Physics, Wonkwang University, Iksan 570-749, Korea*

(Received 28 August 2009, Received in final form 29 September 2009, Accepted 30 September 2009)

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles, prepared by a sol-gel method, were examined for their structural characteristic, particle shapes and sizes, and their magnetic properties. Two different chemical compositions (using a mol rate Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> = 1/2 and only Fe<sup>2+</sup>) and 2-methoxyethanol were used for making proper solutions. And the solutions were refluxed and dry in a dry oven and the samples were fired at 200~600 °C in the N<sub>2</sub> atmosphere. The formation of single-phased spinel ferrite powders was identified with the X-ray diffraction measurement as they were fired at above 250 °C. The result of scanning electron microscopy measurement showed the increase of annealing temperature yielded the particle size increased. The magnetic transition was observed using the Mössbauer spectroscopy measurement. As the ferrite, prepared with the chemical composition (Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> = 1/2), was fired at 250 °C, 78 % of the ferrite had a ferrimagnetic property and 22 % of the ferrite was non-magnetic. In case of preparing the sample with only Fe<sup>2+</sup> and annealed at 200 °C, it had a single phased spinel structure but its particle size was too small to be ferrimagnetic. The annealing temperature above 250 °C made powders a spinel structure regardless of the preparation method. They had a typical soft magnetic property and their saturation magnetization and coercivity became larger as the annealing temperature increased.

**Keywords** : ferrite, Mössbauer spectroscopy, sol-gel method and magnetic transition