ISSN (Print) 1598-5385
ISSN (Online) 2233-6648
≪연구논문≫ Journal of the Korean Magnetics Society 24(5), 135-139 (2014) http://dx.doi.org/10.4283/JKMS.2014.24.5.135

Study of Mössbauer Spectroscopy for Iron Oxides Synthesized by Pulsed Wire Evaporation (PEW)

Young Rang Uhm*
Radioisotope Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI), Daejeon 305-353, Korea

(Received 11 October 2014, Received in final form 21 October 2014, Accepted 22 October 2014)

Iron-oxide nanopowders were synthesized by a pulsed wire evaporation (PWE) in various ambient gas conditions. SEM measurement indicates that the spherical iron nanoparticles are about 50 nm in diameter. The phase analysis for the produced iron-oxide powders was systematically investigated by using Mössbauer spectra and the results show that classified phases of Fe_2O_3 and Fe_3O_4 can be controlled by regulating the oxygen concentration in the mixed gas during the PWE process. A quadrupole line on the center of Mössbauer spectrum represents the superparamagnetic phase of 12 % from γ-Fe_2O_3 phase.

Keywords : pulsed wire evaporation (PWE), iron oxides, Mössbauer spectroscopy

전기선폭발법으로 제조된 철산화물의 뫼스바우어분광연구

엄영랑*
한국원자력연구원 동위원소이용연구부, 대전시 유성구 대덕대로 989번길 111, 305-353

(2014년 10월 11일 받음, 2014년 10월 21일 최종수정본 받음, 2014년 10월 22일 게재확정)

물리적 기상합성법인 전기선폭발법을 이용하여 챔버내 산소분압을 바꾸면서 철산화물을 제조하였다. 제조된 철산화물은 산소분압에 따라 Fe_2O_3 및 Fe_3O_4상으로 제조되었다. 산소분압이 30 %인 경우 γ-Fe_2O_3와 α-Fe_2O_3와 같이 Fe^{3+}의 형성이 용이함을 확인 하였다. 산소 분압을 15 %로 줄이면 Fe_3O_4가 형성되어 Fe^{2+} 이온을 확인할 수 있었다. 뫼스바우어분광분석을 활용하여 γ-Fe_2O_3와 Fe_3O_4상 분석을 수행하였다. 13 K에서 295 K까지의 뫼스바우어 스펙트럼으로부터 자기정렬구조가 사라진 면적비로부터 약 12 % 정도의 γ-Fe_2O_3상이 초상자성 특성을 보임을 확인하였다.

주제어 : 전기선폭발법, 철산화물, 뫼스바우어분광기

I. 서 론

철산화물 중 γ-Fe_2O_3(Maghemite)와 Fe_3O_4(magnetite)는 자기기록매체, 생체재료, 나노자성유체 등으로의 응용성이 높은 물질이다[1]. 철 산화물의 다양한 상 변화 연구는 오랜 기간 진행되어 왔다. 철산화물은 제조방법에 따라 다양한 결정구조를 가지게 되며, 같은 제조 공정 하에서도 다양한 상(phase)이 형성된다[2-4]. 이러한 철산화물을 제조하는 방법은 sol-gel법, CVC법, 스퍼터링법 및 플라즈마법 등 여러 가지가 있다. 이들 방법의 경우 복잡한 장치 및 공정들이 요구될 뿐만 아니라 충분한 생산량을 확보하기가 어렵다는 단점이 있다. 따라서 실제 상업적 용도로의 적용을 위해서는 별도의 번거로운 공정없이 대량으로 철산화물을 제조하는 방법의 개발이 필요하다. 특히, 나노입자의 γ-Fe_2O_3와 Fe_3O_4의 정확한 상 구분과, 화학적 합성법이 아닌 물리적합성법으로 나노분말 γ-Fe_2O_3를 제조하는 것은 매우 어려운 일이다[5]. 증발-응축법의 일종인 전기폭발법(Pulsed wire evaporation, PWE)은 펄스파워를 이용하여 캐퍼시터(capacitor)에 충전된 고전압, 대전류를 금속도선에 순간적으로 방전함으로써 증발, 응축시켜 분말을 제조하는 방법이다. Fe 금속 와이어(wire)에 10^{-6}초의 짧은 순간에 대 전류를 흘려주어 폭발시킴으로 나노 분말을 제조하였다. 이 공정은 시간당 3 kW의 적은 에너지 소비와 제조 분말 외에 부산물이 전혀 없는 환경 친화적인 공정이다[5]. 이에 본 연구에서는 생산성이 우수하고 적은 에너지 소비효율을 가지는 전기선폭발법을 이용하여 one-step

© The Korean Magnetics Society. All rights reserved.
*Corresponding author: Tel: +82-42-868-4835,
Fax: +82-42-868-8447, e-mail: uyrang@kaeri.re.kr

방식으로 철산화물 나노분말을 제조하였다[6]. 이전 연구결과에서 기상합성법인 부양증발가스응축장치(Levitational gas condensation, LGC)로 분말을 제조할 경우 산소분압이 낮을수록 γ-Fe_2O_3상의 제조가 용이함을 확인하였고, 고순도의 입도분포가 균일한 20~30 nm급의 촉매활성이 좋은 분말이 제조됨을 확인하였다[7]. 본 연구에서는 입도분포가 균일하지 못하고 입자 크기도 100 nm급의 분말이 제조되지만 시간당 0.3~1 kg급 대용량 분말제조가 가능한 전기선폭발법을 이용하였다[6].

뫼스바우어효과(Mössbauer effect)는 γ-ray를 방출 또는 흡수하는 원자핵이 고체 내에 구속되어 있는 경우에는 고체 전체가 되튐 운동량을 흡수하기 때문에 되튐 에너지는 실질적으로 영이 되는데, 이러한 recoilless γ-ray의 방출 또는 흡수효과를 의미한다[8]. 이 원리를 활용하여 특정 에너지 준위의 미세한 변화 즉, 이성질체이동값(isomer shift), 전기사중극자이동값(electric quadrupole splitting), 초미세자기장(magnetic hyperfine field) 등을 측정하는 장치가 뫼스바우어분광기(Mössbauer spectroscopy)이다. 철산화물의 경우 결정구조가 Cubic으로 같은 γ-Fe_2O_3와 Fe_3O_4의 경우 이성질체이동 값으로부터 철의 전자가 정보를 획득하며, 저온에서의 초미세 자기장 값으로부터 고유의 자성특성을 분석함으로서 나노분말의 상분석 및 분포를 알 수 있다[9]. 본 연구에서는 물리적합성법으로 산화물의 상제어가 어려운 것으로 알려진 γ-Fe_2O_3와 Fe_3O_4 나노분말을 전기선폭발법(Pulsed wire evaporation)으로 제조하였으며, 뫼스바우어분광기를 활용하여 자기구조 및 전자가를 분석하여 나노분말의 상분석 및 분포를 확인하였다.

II. 실험방법

전기선폭발법을 이용하여 나노분말을 제조 시, 챔버에 공급되는 불활성가스는 반응 챔버 내부에 구비되는 두 전극에 인가되는 전기에너지에 의해 가스 이온이 될 수 있으며, 금속증기의 핵생성 측면에서 이러한 가스 이온은 금속증기의 응축을 증가시키는 역할을 한다[10]. 반응챔버에 산소가 존재할 경우 산소는 금속 철 증기와 결합하여 산화 철을 형성하게 된다[10]. 철산화물 제조시 챔버내 산소 분압 조절하여 γ-Fe_2O_3, α-Fe_2O_3 및 Fe_3O_4상을 제조하였다. 제조된 철 산화물의 결정구조는 CuKα(λ = 1.5406 Å) 타겟을 사용하는 X-ray diffraction(XRD) 측정 및 ^{57}Co/Rh 방사성 동위원소를 사용하는 등가속도형 뫼스바우어분광기(Mössbauer spectroscopy)를 활용하여 분석하였다[11]. 철산화물의 자기구조는 13~295 K까지 초미세 자기장 값을 측정하여 분석하였다. 나노입자의 입도분포는 주사전자현미경으로 확인하였다.

III. 실험결과 및 고찰

전기선폭발법으로 철산화물을 제조할 때 산화물이 형성되는 메카니즘은 다음과 같다. 고전압 대전류가 4 mm 직경의 Fe wire에 인가될 때 Fe 와이어의 온도가 순간적으로 증가하면서 기화점에 이르게 되면 승화가 발생한다. 동시에 산소분자 O_2가 고온 분위기하에서 산소원자 O로 바뀌면서 Fe 내부에 확산되면서 Fe 원자와 화학적 결합을 하게 되면서 철산화물이 제조된다[11].

Fig. 1은 챔버내 산소분압 조건을 다르게 조성한 상태에서 전기선폭발법으로 제조한 철산화물의 X-선 회절분석 결과이다. 챔버내의 가스분위기를 아르곤분압(Ar) 70 %와 산소분압(O_2) 30 %로 조성한 경우 Fig. 1(a)와 같이 α-Fe_2O_3(hematite)상과 γ-Fe_2O_3(maghemite)상이 함께 형성되었다. 산소분압을 15 %까지 줄인 경우 Fig. 1(b)와 같이 스피넬구조의 Fe_3O_4(magnetite)상이 형성됨을 확인할 수 있었다. 산소분압이 높아질수록 산소 이온과 결합된 Fe^{3+}의 제조가 용이함을 확인하였다. 이는 이전 부양증발가스응축장치를 활용하여 철산화물을 제조한 결과와는 다소 상이한 결과이다. 이는 부양증발가스응축장치의 경우 Fe가 액체상태의 liquid droplet을 형성한 표면에서 기화가 발생하면서 응축될 때 산소원자와 반응하게 되는데[12], 기화되는 철의 양이 매우 소량이며 산소와 결합하는 공간도 인덕션 코일내부의 자기장 형성 부인 반면, 전기선폭발법의 경우 약 8 cm 정도의 와이어가 바로 기체로 승화

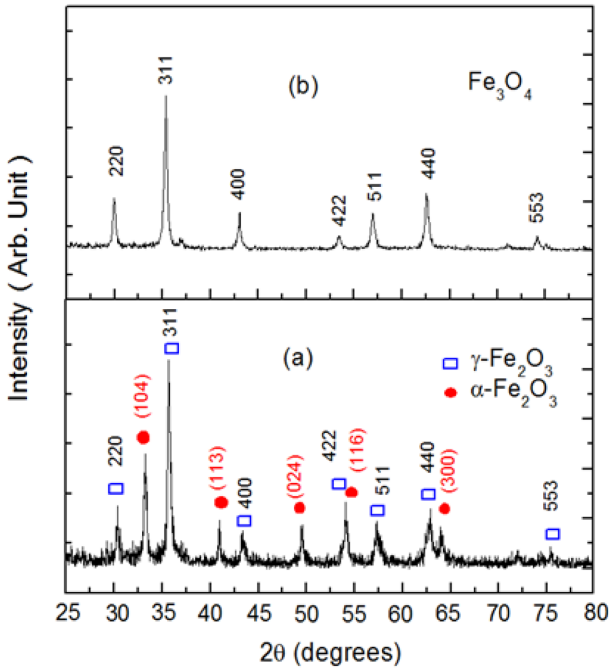

Fig. 1. (Color online) X-ray diffraction patterns for (a) mixed phase of γ-Fe_2O_3 and α-Fe_2O_3, and (b) Fe_3O_4 phases.

되면서 다량의 철 원자가 산소원자와 반응하는 방식이다. 이러한 제조 메카니즘상의 미세한 차이 때문에 기인한 결과로 본다. γ-Fe_2O_3(maghemite)와 Fe_3O_4(magnetite)는 입방구조(cubic) 구조로 XRD 회절선이 똑같아 상을 구분할 수 없다. 그러나 Fe_3O_4는 스피넬(inverse spinel) 구조로 팔면체(octahedral - Oh)과 사면체(tetrahedral - Td) 두 개의 부격자로 구성되며, 팔면체 부격자 중심에 Fe^{2+} 이온과 Fe^{3+} 이온이 존재한다 [13]. 사면체에는 Fe^{3+} 이온만이 존재한다. γ-Fe_2O_3는 산소 팔면체내 Fe^{3+}만이 존재하며 사면체 부격자는 존재하지 않는다. 그러나 결정구조가 입방정계로 똑같아 이러한 결정학적인 부격자의 차이와 전자가의 차이는 X선 회절 측정으로는 구분할 수 없다. 때문에 이를 보완할 분석이 추가적으로 필요함을 확인하였다.

Fig. 2는 챔버내 산소분압 조건을 다르게 조성한 상태에서 전기선폭발법으로 제조한 철산화물의 주사전자현미경 측정결과이다. 두 분말 모두 구형의 나노입자로 제조되었음을 확인할 수 있었다. 물리적 기상합성법으로 제조된 분말들은 대부분 입도가 균일하지 않고 입도분포가 매우 넓은 특징을 가진다. 전기선 폭발법으로 제조한 철산화물들도 입도분포는 수 nm에서 100 nm까지 매우 넓은 특징을 가진다. 그러나 주사전자 현미경측정 결과 대부분의 분말들이 산소분압을 30 %와 15 %로 변화시킨 두 경우 모두 평균입도는 약 50 nm 정도로 형성됨을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 챔버 내 O_2 분압을 30 %로 조성하여 제조한 α-Fe_2O_3상과 γ-Fe_2O_3상이 함께 형성된 철산화물과 O_2 분압을 30 %로 조성하여 제조한 Fe_3O_4의 실온(295 K)에서의 뫼스바우어분광측정 결과이다. O_2 분압을 15 % 넣은 경우 뫼스바우

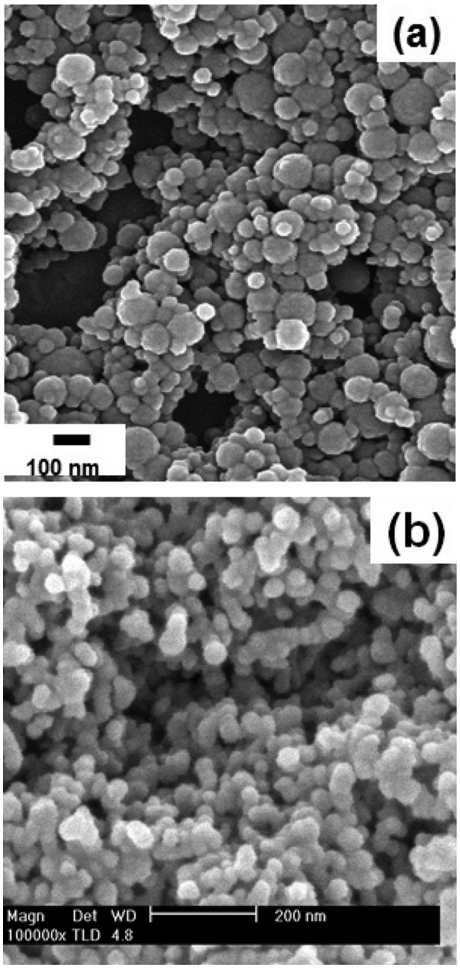

Fig. 2. SEM images for (a) Fe_3O_4, and (b) mixed phase of γ-Fe_2O_3 and α-Fe_2O_3.

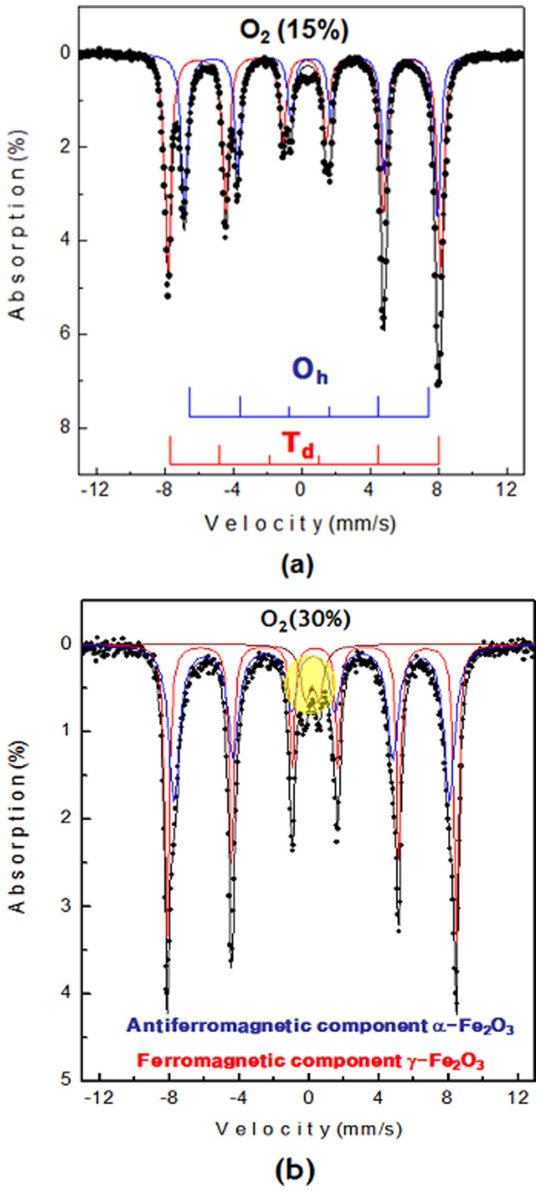

Fig. 3. (Color online) Mössbauer spectra for (a) Fe_3O_4, and (b) mixed phase of γ-Fe_2O_3 and α-Fe_2O_3 measured at 295 K.

어공명 흡수선은 팔면체와 사면체 부격자 구조에 의한 2set의 sextet 구조를 보인다. 철 이온은 결정 격자내에서 자기적으로 정렬(ordered)되어 있으며 각각의 sextet에서 이성질체 이동값(isomer shift, δ)은 0.18과 0.53 mm/s로 이 값은 전자가 Fe^{3+}와 Fe^{2+}에 해당된다. 공명 흡수선의 면적비로 Fe^{3+} 이온이 포함된 sextet과 Fe^{2+} 이온이 포함된 sextet의 비는 각각 65 %와 35 %로 존재함을 확인하였다. 또한, 초미세자기장(Hyperfine filed, H_{hf}) 값이 전형적인 487 kOe와 458 kOe로 전형적인 Fe_3O_4의 뫼스바우어 스펙트럼을 나타냄을 확인하였다. 산소분압이 30 %인 분위기에서 제조한 나노입자의 경우, 두꺼운 선폭을 가지는 여섯 개의 비대칭 공명흡수선을 확인할 수 있었다. 이 여섯 라인의 공명흡수선을 2개의 sextet 분석할 수 있었으며, 스펙트럼 정 중앙에 두 line의 공명흡수선을 추가로 확인할 수 있었다. 초미세자기장(Hyperfine filed, H_{hf}) 값은 각각 516 kOe와 493 kOe이며 이성질체 이동값은 0.33 mm/s과 0.31 mm/s로 철의 전자가가 모두 Fe^{3+}임을 확인할 수 있었다. 초미세 자가장 값으로 바깥쪽의 sextet은 α-Fe_2O_3의 전형적인 초미세자기장 값을 보이며, 내부의 sextet은 γ-Fe_2O_3의 전형적인 초미세 자기장 값을 가짐을 확인할 수 있었다[14] 스펙트럼 정 중앙의 두 개의 공명 흡수선은 이성질체 값이 0.14 mm/s이며, 전기사중극자(Electric quadrupole spliting, ΔE_Q) 값은 0.7 mm/s이다. X선의 주회절선의 강도(Intensity)와 sextet의 면적 등을 고려할 때 스펙트럼 정중앙의 공명흡수선은 γ-Fe_2O_3 입자 중 수 나노미터 급의 입자에서 나타나는 초상자성특성으로 유추할 수 있으나 보다 명확한 분석을 위하여 저온에서의 뫼스바우어스펙트럼을 취할 필요가 있었다.

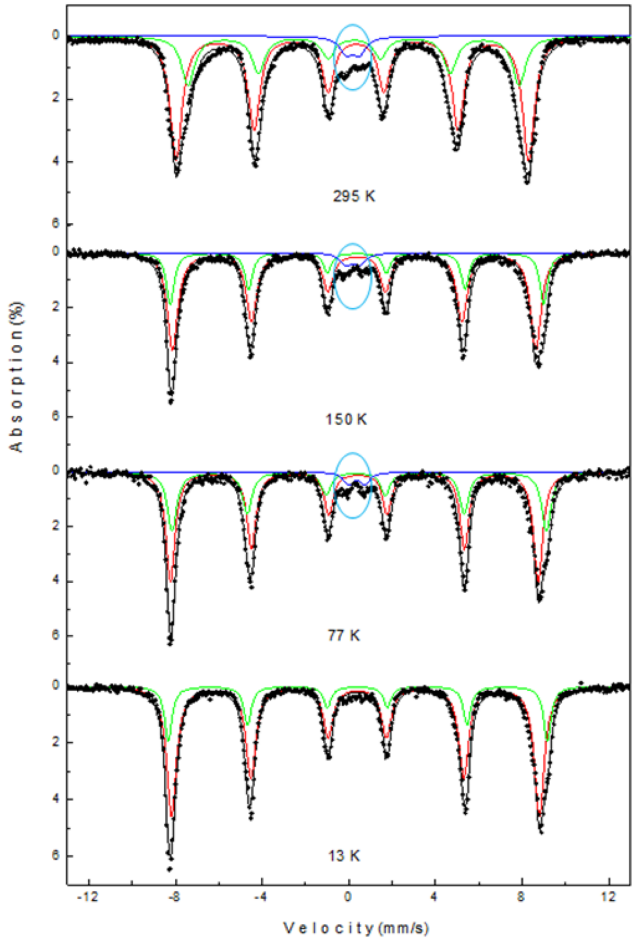

Fig. 4. (Color online) Mössbauer spectra for mixed phase of γ-Fe_2O_3 and α-Fe_2O_3 measured from 13 to 295 K.

Fig. 4는 챔버 내 O_2 분압을 30 %로 조성하여 제조한 α-Fe_2O_3상과 γ-Fe_2O_3상이 함께 형성된 철산화물의 13 K부터 295 K까지의 뫼스바우어스펙트럼이다. 13 K에서는 두개의 sextet만이 보이는 반면 77 K부터는 스펙트럼 중앙에 두 개의 공명 흡수선이 추가되면서 측정 온도가 높아질수록 두 개의 공명 흡수선의 면적이 점점 더 커지는 것을 확인할 수 있었다. 저온부터 측정한 뫼스바우어스펙트럼의 분석 결과는 Table I에 제시하였다. 뫼스바우어의 공명흡수선분석 결과에서 스펙트럼의 면적비가 조성비 임으로, 이를 면적 분석을 이용하여 확인할 수 있었다. 13 K에서 측정된 뫼스바우어스펙트럼의 분석 결과 α-Fe_2O_3상과 γ-Fe_2O_3상이 각각 30 %와 70 % 존재함을 확인하였다. 13 K에서는 철산화물의 Fe^{3+} 이온들의 자기구조가 모두 정렬되어 있으므로 면적비를 이용한 상(phase)분석 결과를 정확히 도출할 수 있었다. 이렇게 저온에서 측정된 데이터를 기준으로 온도를 증가시키면서 측정한 뫼스바우어스펙트럼의 면적분석결과는 이전 수행된 X-선회절과 실온에서의 측정결과로 도출된 결과보다 높은 신뢰도를 가진다. 또한,

Table I. Mössbauer parameters for α-Fe_2O_3 and γ-Fe_2O_3. H_{hf} (kOe) is magnetic hyperfine field, ΔE_Q (mm/s) is electric quadrupole split, and δ (mm/s) is isomer shifts. Ratio (%) is area of Mössbauer absorption spectrum.

T (K)	Phase	H_{hf} (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	Ratio (%)
13	γ-Fe_2O_3	528	–0.04	0.30	70
		-	-	-	0
	α-Fe_2O_3	543	0.01	0.41	30
77	γ-Fe_2O_3	527	–0.08	0.33	65
		-	0.76	0.35	5
	α-Fe_2O_3	538	0.08	0.40	30
150	γ-Fe_2O_3	520	–0.06	0.31	63
		-	0.64	0.20	7
	α-Fe_2O_3	535	0.10	0.3	30
295	γ-Fe_2O_3	511	–0.11	0.24	58
		-	0.29	0.14	12
	α-Fe_2O_3	500	0.10	0.21	30

수나노미터 크기로 제조된 γ-Fe_2O_3 상의 초미세자기장 특성을 보이는 분말의 분포도 확인이 가능하였다. Fig. 4에서 원으로 표시된 부분이 초상자성 특성을 나타내는 부분으로 온도가 증가할수록 면적비가 5 %에서 12 %로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 뫼스바우어스펙트럼 상에서 초상자성 특성을 보이는 γ-Fe_2O_3상의 입자 크기는 7 nm 이하로 알려져 있다[15]. 13 K부터의 뫼스바우어스펙트럼 측정으로 온도에 따른 초상자성상의 비를 명확히 확인할 수 있었다.

IV. 결 론

전기선폭발법으로 챔버내 산소분압을 바꾸면서 철산화물을 제조하였다. 제조된 철산화물은 γ-Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3 및 Fe_3O_4 상으로 제조되었으며 산소분압이 높을수록 γ-Fe_2O_3와 α-Fe_2O_3와 같이 Fe^{3+}의 형성이 용이함을 확인하였다. γ-Fe_2O_3와 Fe_3O_4상의 구분은 뫼스바우어분광분석을 활용하여 부격자구조 및 전자기를 분석하였다. 또한, γ-Fe_2O_3와 α-Fe_2O_3상이 혼재하는 경우 초상자성효과를 보이는 입자의 조성 및 분포 역시 저온에서의 뫼스바우어분광분석을 활용하여 약 12 % 정도의 γ-Fe_2O_3상이 7 nm 이하의 입도 크기를 가져 초상자성 특성을 보임을 확인하였다.

감사의 글

본연구는 한국원자력연구원 창의연구사업에 의하여 수행되었습니다.

References

[1] R. H. Kodama, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 359 (1999).
[2] M. Allen, D. Willits, J. Mosolf, M. Young, and T. Douglas, Adv. Mater. **14**, 1562 (2002).
[3] M. Chatterjee, M. K. Naskar, P. K. Chakrabarty, and D. Ganguli, Mater. Lett. **57**, 87 (2002).
[4] S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, and G. Li, J. Ameri. Chem. Soc. **126**, 273 (2004).
[5] Y. R. Uhm, J. H. Park, W. W. Kim, C.-H. Cho, and C. K. Rhee, Mater. Sci. Eng. B **106**, 224 (2004).
[6] S. H. Jun, Y. R. Uhm, and C. K. Rhee, Kor. Powd. Matal. Ins. **17**, 295 (2010).
[7] Y. R. Uhm, H. M. Lee, G. J. Lee, and C. K. Rhee, J. Magn. **14**, 75 (2009).
[8] B. S. Han, C. K. Rhee, M. K. Lee, and Y. R. Uhm, IEEE Trans. Magn. **42**, 3779 (2006).
[9] Y. R. Uhm, C. K. Rhee, H. M. Lee, and C. S. Kim, J. Korean Phys. Soc. **57**, 1609 (2010).
[10] H. M. Lee, Y. R. Uhm, and C. K. Rhee, J. Alloys Compd. **461**, 604 (2008).
[11] Y. R. Uhm and C. S. Kim, J. Appl. Phys. **89**, 7344 (2001).
[12] Y. R. Uhm, B. S. Han, M. K. Lee, S. J. Hong, and C. K. Rhee, Mater. Sci. Eng. A **449**, 813 (2007).
[13] B. D. Cullity, Introduction To Magnetic Materials, Addison-Wesley, Reading, Mass., USA (1972).
[14] G. F. Donne, Properties of ferrites at low temperatures, J. Appl. Phys. **81**, 5064 (1997).
[15] X. N. Xu, Y. Wolfus, A. Shaulov, Y. Yeshurun, I. Felner, I. Nowik, Yu. Koltypin, and A. Gedanken, J. Appl. Phys. **91**, 4611 (2002).