나노 연자성 소재 연구와 뫼스바우어 분광기

DOI: 10.3938/PhiT.28.040

이 상 원

Research on Soft Magnetic Nano Materials and Mössbauer Spectroscopy

Sang Won LEE

Mössbauer Spectroscopy is very strong approach for analyzing magnetic nanoparticles, especially those made of soft ferrite materials. Here, the author addresses four areas: the history of nano-technology/particles, superparamagnetic nanoparticles, experimental investigations of magnetic nanoparticles by using Mössbauer spectroscopy, and the uses of Mössbauer spectroscopy in industry. An in-depth discussion of the Mössbauer effect and Mössbauer spectroscopy is very difficult, but its applications will be addressed in this report and expanded for ease of access.

들어가는 글

나노기술(Nano-Technology, NT)은 나노미터($1 \text{ nm} = 10^{-9}$ m)의 1미터; 10^{-9} m) 크기(그림 1)의 수준에서 물질 혹은 소자를 다루는 기술을 의미하며, 넓은 의미로는 나노미터 수준에서 나타나는 물질의 새로운 현상과 특성을 활용하여 우리 생활에 유용한 소재와 부품을 만들거나 나노물질 자체를 이용하는 기술까지도 포함할 수 있다.

나노(Nano)라는 최초의 개념은 Albert Einstein(1879 ~ 1955)이 1905년 설탕분자의 지름을 1 nm 로 추정된 데서 비롯되었다. 이후, 1959년 미국의 물리학자이며 노벨상 수상자인 Richard P. Feynman(1918 ~ 1988)은 'There is Plenty of Room at the Bottom'이라는 제목의 강연에서 물질, 소자 및

Fig. 1. Scale-down of hand-skin for the nano-size verification.

기계가 원자 한 개 수준에서 제어될 시대가 가까운 미래에 실현될 것이라는 예측을 하여 사실상의 나노시대 개막을 열었으며, 1986년 K. Eric Drexler는 저서 'Engines of Creation'에서 "나노"라는 용어를 처음 사용하면서 Nano-Technology의 미래를 제시하였다.^[1-4] 이러한 나노기술은 1990년대에 들어서면서 본격적인 연구와 함께 비약적인 발전을 거듭하기 시작하였는데, 이는 나노기술이 정보기술(Information-Technology,

저자약력

이상원 박사는 2005년 국민대학교 물리학과에서 박사학위를 받은 후 2008년까지 National University of Singapore, Research Fellow로 재직하였으며, 현재, LG 이노텍 R&D 센터 책임연구원으로 전기자동차 파워 모듈용 자성소재/부품을 개발 중이다.(bestlee@lginnotek.com)

REFERENCES

- [1] V. Georgescu *et al.*, *Nanobio-technologie als Wirtschaftskraft*, (Campus Verlag GmbH, 2002).
- [2] Insik Lee, *Nano Technology* (Gimmyoung Publishers, 2002).
- [3] R. P. Feynman, "There is Plenty of Room at the Bottom", <http://www.lti.caltech.edu/~feynman>.
- [4] K. Eric Drexler, *Engines of Creation*, 3 & 99 (Anchor Press, 1986).

Fig. 2. Images of various cells.

IT) 및 바이오 기술(Bio-Technology, BT)(그림 1, 2)을 포함하는 모든 과학 영역의 기반이 되는 기술로, 현대과학이 당면한 초소형화의 기술적 한계를 극복하고 많은 분야에서 광범위하게 응용될 수 있는 매우 중요한 기술로 인식되었기 때문이다.

초상자성을 갖는 자성 나노입자

자성 나노입자가 수십 혹은 수 나노크기로 감소하면 마이크로 크기에서는 나타나지 않는 특이한 물리적 현상이 관측된다는 사실은 이미 알려져 있다. 이것은 단순히 기존의 마이크로 단위에서 나노 단위로 들어가는 크기의 축소만을 의미하는 것이 아니라, 양적으로나 질적으로 전혀 새로운 현상과 성능 구현을 가능하게 하는 것이다. 이러한 현상 중 가장 대표적인 현상이 초상자성의 완화현상(superparamagnetic relaxation phenomena)과 입자 표면에서의 스핀-기울어짐 구조(spin-canted structure)이다.

초상자성에 관한 연구는 1968년 Blume 등에 의해 처음으로 이론적 해석이 이루어졌었으나, 실험을 통한 정량적 해석은 1980년대 후반에 와서야 비로소 처음 시도되었다. 1990년대에 들어서면서, 산화물계 자성 소재(페라이트 소재를 중심으로)를 중심으로 나노 입자 제조 기술이 개발되면서부터 초상자성에 관한 실험적 연구가 본격화되었다. 그 이후, Fe-Ferrite (Fe_3O_4)의 상(phase) 규명 연구, 초상자성 Zn-ferrite 나노입자의 자기이방성 에너지 연구(1997), Mg-ferrite 나노입자의 장벽 온도 연구(2004) 등, 실험을 통한 초상자성 완화현상에 관한 연구가 발표되고 있으며, 초상자성 완화진동수(superparamagnetic relaxation frequency)와 온도와의 관계를 밝히는 등의 정량적인 해석 연구가 여전히 진행되고 있다.^[1-4]

하지만, 자성 나노입자의 초상자성 연구를 추진하기에 앞서, 연구자들이 제작한 자성 나노입자 시편의 정체성에 대한 규명이 명확해야 한다. 이는 제작된 시편들이 본래에 목적인 시편인지, 즉 제작하고자 하는 시편이 제대로 제작되었는지에 대한 혼선이 여전히 남아 있다. 쉽게 말해 연구자 본인이 Ni-Ferrite (NiFe_2O_4) 혹은 Fe-Ferrite(Fe_3O_4)를 제작하고자 하였으나, 사실

Fig. 3. Unit cell of cubic spinel structure. There are two sub-lattices of tetrahedral and octahedral.

은 그렇지 않은 경우가 적지 않게 존재하여 논쟁이 되기도 한다.

자성 나노입자의 뫼스바우어분광

이제부터 약간의 어려운 주제를 잠시 언급하고자 한다. 대표적인 연자성 소재이면서 철 산화물인 스핀넬계 페라이트 Fe_3O_4 (Magnetite) 나노입자의 상 규명(phase differentiation) 및 초상자성에 대한 연구 결과를 사례로 독자들의 이해를 돕고자 한다.^[5]

Fe_3O_4 나노입자는 대표적인 철 산화물 자성 소재이며, 뫼스바우어 분광 연구 및 나노입자의 초상자성을 연구하기에 매우 용이한 소재이다. Fe_3O_4 는 사면체 구조인 A-site와 팔면체 구조인 B-site로 존재하고, B-site 내의 Fe의 이온가(valence state)가 Fe^{3+} 와 Fe^{2+} 인 두 가지의 상태로 존재하는 $[\text{Fe}^{3+}]_A[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$

REFERENCES

- [5] S. W. Lee, Studies on the magnetic properties of oxide based magnetic nanoparticles, PhD dissertation (Kookmin University, 2005).

Fig. 4. XRD pattern (a) and Mössbauer spectrum at RT (b) and 13 K (c) of Fe based oxide nanoparticles with 6 nm, 12 nm, and 20 nm. Material phase cannot be differentiated in XRD patterns. 6 nm and 12 nm nanoparticles are for γ -Fe₂O₃ and 20 nm nanoparticle is for Fe₃O₄ by Mössbauer spectrum.

의 내부 부격자 구조를 갖는다(그림 3). 뫼스바우어 실험을 통한 완화현상 모델로 해석한 연구 결과가 보고되었고, 부격자(sub-lattice)에 대한 해석, γ -Fe₂O₃와의 물질 규명에 대한 연구 결과도 보고되었다. 또한, 철 산화물(iron-oxides) 나노입자들의 완화현상 모델을 적용한 뫼스바우어의 연구에서도 γ -Fe₂O₃와 Fe₃O₄ 나노입자에 대한 비교 연구도 이루어지고 있다.

그림 4에서는 γ -Fe₂O₃와 Fe₃O₄ 나노입자의 XRD 및 Mössbauer 결과를 보였다. 뫼스바우어 스펙트럼의 모양과 분석결과로써, XRD 결과만으로는 구분하지 못한 두 물질 Fe₃O₄와 γ -Fe₂O₃ 사이에서의 물질 종류가 명확하게 구분될 수 있다.(XRD 결과는 결정학적 원리에 기반한 분석 기법으로, 물질의 종류와 상관없이 결정구조가 동일하면 유사한 형태의 결과를 보이고, 더 나아가 나노입자의 XRD 결과는 미세 피크의 존재를 가리게 되어 철 산화물인 동시에 결정학적 구조가 동일한 두 물질의 정확한 물질 규명에는 다소 한계가 있다. 고분해능을 갖는 HR-TEM의 분석으로 접근할 수도 있으나, 이 경우에도 분석자의 주관적 견해를 포함할 수 있어 매우 주의를 요구한다). γ -Fe₂O₃는 Fe 이온의 이온가가 Fe³⁺만 존재하며, 13 K에서의 뫼스바우어 스펙트럼의 모양은 대칭적인 모습인 반면, Fe₃O₄는 Fe³⁺와 Fe²⁺의 이온가가 동시에 존재하며, 13 K에서의 뫼스바우어 스펙트럼의 모양은 비대칭적인 모습을 하고 있다.(그림 4)^[6-8]

그림 5는 입자 크기가 3.7 nm인 Fe₃O₄의 VSM(vibrating samples magnetometer, 자성 시편에 진동을 주어 발생하는 유도전류를 감지하여 시편의 자기적 성질을 관측하는 계측기)

Fig. 5. VSM result (left) at 295 K and 5 K and Mössbauer spectrum (right) at 295 K, 14 K, and 4.2 K of Fe₃O₄ nanoparticle with 3.7 nm.

및 온도별 뫼스바우어 스펙트럼 결과이다. 뫼스바우어 스펙트럼은 온도 증가에 따라 magnetic hyperfine field 값이 감소하면서, 상온(295 K)에서는 초상자성의 형태인 single line이 관측된다. 4.2 K에서 측정된 뫼스바우어 스펙트럼의 경우, 전형적인 Fe₃O₄ phase에 해당하는 spectrum 모양을 보이며, 초미세자기장 값(hyperfine field)은 530.1 kOe(A-site의 Fe³⁺), 511.4 kOe(B-site의 Fe³⁺), 475.8 kOe(B-site의 Fe²⁺)이다. 철 이온의 이온가를 알 수 있는 이성질체 이동치 값(isomer shift)

REFERENCES

- [6] K. J. Woo, C. S. Kim, S. W. Lee *et al.*, Chem. Mater. **16**, 2814 (2004).
- [7] S. W. Lee *et al.*, J. of Magnetism **9**, 83 (2004).
- [8] S. W. Lee *et al.*, New Phys.: Sae Mulli **50**, 147 (2005).

은 0.40 mm/s(A-site의 Fe^{3+}), 0.31 mm/s(B-site의 Fe^{3+}), 0.75 mm/s(B-site의 Fe^{2+})이다.

Fe_3O_4 나노입자의 뫼스바우어 스펙트럼에서 매우 특이한 점은 온도 증가에 따라 특정 온도에서부터 급격한 비정상적 line broadening이 관측된다는 점이다. 이러한 급격한 선폭 변화는 초상자성 나노입자의 열적 거동 효과의 증가로 인한 relaxation effect로 인하여 초미세자기장이 진동하는 모델로 설명 가능하다. (이에 대한 자세한 설명은 본 논고에서는 생략하였다. 자세한 설명은 참고문헌 [5]를 참고하기 바란다.)

산업 현장에서의 자성 나노입자 개발과 뫼스바우어 분광학 적용

자성 소재는 산업 현장에서 매우 많이 사용되는 소재이다. 대표적으로, 무선충전용 차폐재, 전기자동차용 파워 모듈에서의 수동소자, EMI 필터용 코어 등에서 많이 사용된다. 특히, 전기자동차는 HEV(hybrid electrical vehicle), PHEV(Plug-in hybrid electrical vehicle), BEV(Battery electrical hybrid) 등으로 구분되고, 여기에는 인버터, DC-DC 컨버터, OBC(On-board charger) 등의 파워 모듈이 필수적이며, 이들의 초소형화 및 고에너지 효율이 개발의 핵심 방향이다. 파워 모듈을 구성하는 부품은 능동소자와 수동소자로 구분되고, 대표적인 수동소자가 인덕터 및 트랜스포머, EMI 필터이다. 이들은 파워 모듈 크기의 20~30%를 차지하여 이들의 소형화 없이는 파워 모듈의 소형화에도 한계가 따른다. 자성 부품의 소형화는 자성 소재 (부품에서는 주로 코어로 제작되어 적용된다)의 저손실이 핵심이며, 최근에는 물리적 한계까지 도전하는 움직임이 있다.

트랜스포머의 핵심소재로 사용되는 페라이트는, Mn-Zn계 및 Ni-Zn계가 있으며, Mn-Zn계가 70% 이상의 비중을 차지한다. 상용화된 Mn-Zn 페라이트의 가장 낮은 손실은 약 300 mW/cc(투자율 3,300 기준) 정도를 보이는데(물론, 온도에 따른 특성과 투자율과 연동되기는 한다), 파워 모듈의 소형화와 에너지 효율을 위해서는 200 mW/cc 이하로 낮추어야 하지만, 이

것이 실현 가능한지는 확언할 수 없다. Mn-Zn 페라이트의 손실(Core-loss)을 줄이기 위해서는 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 의 Valance 유지가 핵심이며, 이들의 Valance 유지가 자기이방성 에너지를 Zero로 만들 수 있기 때문이다. 이에 대한 해석에서 뫼스바우어 분광학은 매우 유용한 접근 방식이다.

인덕터의 핵심 소재로 사용되는 Fe계 합금 소재는 Fe-Si계, Sendust(Fe-Si-Al), High-Flux(Fe-Ni) 및 MPP(Fe-Ni-Mo) 등이 있으며, 대전류용 인덕터에 많이 적용된다. 그 이유는 대전류에 적용되기 위해서는 높은 Bs(magnetic flux density)가 필요한데, 합금 소재들은 이러한 장점을 있으나, Eddy current loss에 의한 손실이 매우 커서 제한적으로 사용되고 있다. 하지만 이들의 나노 크기로의 접근 및 제조 기술이 개발된다면 파워 모듈용 자성 부품의 좋은 후보가 될 수 있다. 금속 소재들은 나노 크기가 되면서 산소와의 반응이 매우 빨라 화재의 위험은 여전히 존재한다. 이러한 이유에서인지, 금속 및 합금 소재들의 나노 크기에서 발현되는 물리적 현상 규명은 아직 시도된 사례가 없으며, 뫼스바우어 분광 연구 결과도 많지 않다.

나오는 글

끝으로, 뫼스바우어 분광학은 Fe를 사용하는 모든 소재의 개발과 연구에 매우 유용한 접근 방식이다. 매우 높은 해상도를 가지며, 누구도 반박할 수 없는(분석 과정에서 연구자의 주관적 견해가 최소화된다) 정확한 결과를 그대로 보여준다는 점, 극히 미량의 시편으로도 분석과 해석이 가능하다는 점은 장점이다. 그럼에도 불구하고 장비가 갖는 특수성(방사성 동위원소의 사용), 결과를 얻는 데에 소요되는 시간이 길다는 점, 결과를 얻고도 해석을 하는 데에는 매우 전문적인 지식과 경험이 필요하다는 한계로 인해 산업 현장에서는 거의 도입되지 못하는 실정이다. X-ray 비파괴 검사 장비와 같이, 휴대가 가능하고 안전성이 보장되어 접근이 용이해진다면, 매우 강력한 분석 방안으로 활용될 수 있음을 본 기고자는 감히 장담한다.