

α -Fe₂O₃ 미세입자의 크기분포에 관한 Mössbauer 분광학적 연구

이민용 · 김시정 · 고영복 · 서정철

원광대학교 물리학과
전북 익산시 신용동 344-2, 570-749

이충섭

부경대학교 물리학과
부산광역시 남구 대연동 599-2, 608-739

(1999년 1월 4일 받음, 1999년 2월 18일 최종수정본 받음)

α -Fe₂O₃를 sol-gel 방법으로 낮은 온도에서 열처리하여 가능한 입자의 크기가 작은 형태로 제조한 후 이에 대한 결정학적 및 자기적 성질을 X-선 회절, Mössbauer 분광법 등을 사용하여 연구하였다. 150 °C에서 열처리하여 얻은 시료의 경우 결정구조는 Corundum symmetry이며 단위세포는 결정 상수가 $a = 5.03 \pm 0.05 \text{ \AA}$, $c = 13.84 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 인 hexagonal로 분석되었다. 4.2K에서부터 실내온도까지 여러 온도에서 Mössbauer spectrum을 측정. 분석한 결과 단일상의 결정이 확실히 이루어져있고 입자의 크기가 매우 작아서 77K에서부터 초상자성 현상을 나타내고 있는 것이 관측되었으며, 입자의 크기는 대략 98Å을 중심으로 32Å의 반폭 치를 갖는 Gaussian 분포를 나타내고 있다.

I. 서 론

근래 들어 nano-phase materials에 관한 연구가 많이 진행되고 있으며 그 중에서 sol-gel 방법을 사용한 저온에서의 합성을 통하여 입자의 크기를 조절하는 방법이 제시되고 있다[1]. 그 중에서 α -Fe₂O₃의 경우는 비교적 저온에서도 합성이 잘 이루어지므로 다른 물질에 비하여 더 작은 형태로 미세 입자 결정을 만들 수 있고 열처리 온도에 따라 입자 크기의 조절이 용이한 물질로 잘 알려져 있다. 그러나 미세 입자의 물리, 화학적 상태를 측정하는 데는 그 측정 결과가 bulk 상태에서의와는 많은 차이를 보이고 있어 본래의 특성을 파악하는데 어려운 점이 있다. 특히 결정상태를 x-선 회절로 분석할 경우 입자의 크기가 작으므로 해서 선폭이 증대되어 입자의 완전한 형성 여부를 판가름하기가 어렵고[2], 자기적 성질 또한 입자크기에 상당히 큰 영향을 받아 초상자성 현상이라는 특이한 상태가 나타나게 된다[3]. 본 연구에서는 α -Fe₂O₃를 sol-gel 방법으로 가능한 최소의 크기로 결정을 형성하여 이들 입자의 결정 형성 여부와 자기적 성질을 x-선 회절 및 Mossbauer 분광법으로 분석하고자한다. 특히 미세 입자의 초상자성 현상을 이용하여 Mössbauer spectrum 상에 나타나는 흡수 spectrum의 모양을 통하여 입자의 크기를 간접적

로 분석하는데 주안점을 두고자 한다.

지금까지 Mössbauer spectrum을 통하여 입자의 분포를 측정할 경우가 더러 있어왔지만 그 결과가 예상과는 많은 차이를 지니고있고 정확도에서 많이 떨어지고 있다[4]. 때문에 본 연구에서는 여러 온도에서 측정한 많은 데이터들을 통계적으로 처리하여 오차를 줄이는 방법으로 결과가 보다 사실에 접근하도록 하고자 한다.

II. 실험 방법

α -Fe₂O₃를 제조하는 방법으로는 Fe powder를 질산 용액에 넣어 완전히 용해시킨 후, 100 °C 근방에서 가열하여 증발시킨 다음 균일하게 갈아 공기 중에서 150 °C, 250 °C, 350 °C 등에서 3시간동안 가열하여 제조하였다.

시료의 결정확인인 Rigaku A-III X-선 회절기를 이용하여 digital data를 computer로 분석하였고, 4.2K에서 Mossbauer spectrum을 측정하여 재차 확인하였다. Mössbauer spectrometer는 전기 역학적 sine wave 형을 사용하였고, 감마선 source로는 Rh금속에 확산시킨 Co⁵⁷ 동위원소에서 나오는 14.4 keV 단일 선을 이용하였다. 감마선의 측정은 Xe가스에 소량의 CO₂ 담금질 기체가 들어있는 비례 계수기에 1800V를 걸어 사용하

었다. Co^{57} 동위원소에서 나오는 여러 가지 방사선 신호를 멀티채널로 분석하여 14.4 keV에 해당하는 신호만 남기고 나머지는 gate를 이용하여 제거하였으며, 자연철 foil을 측정된 결과 첫 번째 선폭이 0.27 mm/s이 하이고 흡수율이 18 % 이상으로 나타났다. 시료는 Benzophenone powder와 균일하게 섞은 후 Cu ring 사이에 압착하여 단위 면적당 시료량을 균일하게 유지하도록 하였고, 저온 유지를 위해 액체 헬륨과 액체 질소를 사용하였으며 온도 조절은 열을 가하여 0.05 °C의 범위내의 안정도를 유지하며 측정하였다

III. 결과 및 논의

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 시료에 대하여 상온에서 취한 X-선 회절도를 Fig. 1에 열처리 온도별로 전시하였다. Fullprof 프로그램을 이용하여 분석 결과 Corundums symmetry (R3c)를 갖는 구조임이 확인 되었으며 격자상수는 열처리 온도에 따라 약간 차이를 보이고 있는데 150 °C에서 열처리한 시료의 경우 $a=5.03\pm 0.05\text{\AA}$, $c=13.84\pm 0.05\text{\AA}$ 이고 열처리 온도가 증가할수록 Table I에서와 같이 격자의 크기가 약간씩 감소하고 있다. 대체적으로 이 결과는 R. Brill[5] 등이 측정된 값과 일치하며, Fig. 1에서와 같이 single phase 임을 확인할 수 있었고 저온에서 열처리한 시료일수록 선폭이 증가하고 있는데 이

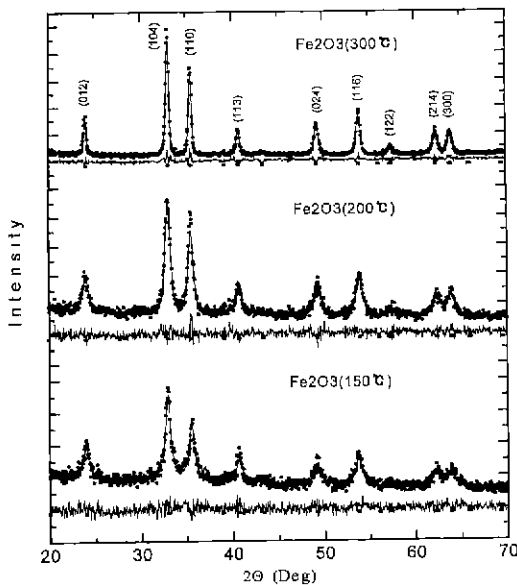


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ at room temperature.

Table I. Lattice parameters of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ at room temperature

열처리 온도 T (°C)	Lattice Parameter	
	a(Å)	c(Å)
150	5.03	13.84
250	5.03	13.75
350	5.03	13.74

는 입자의 크기가 작아서 일어난 현상으로 볼 수 있다. 150 °C에서 열처리한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 Mossbauer spectrum을 Fig. 2에서부터 Fig. 3까지 전시하였다. 4.2K에서 이들 spectrum은 선폭이 좁은 6개의 공명 흡수 line이 존재하고 있어 기존의 세라믹 방법으로 제조된 전형적인 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 일치하고 있으나[6] 77K에서는 중간부분에 2개의 흡수 선이 나타나고 있다. 2개의 흡수 선은 77K에서 아주 작은 비율로 나타나고 있지만 온도가 점차 증가하면서 그 크기가 커지고 있는데 200K 근방에서는 전체의 50 %가 넘고 실온에 이르러서는 거의 대부분을 차지하고 있다. 6개의 공명 흡수 선은 Fe 원자의 핵에 작용하는 초미세 자기장에 의하여 나타난 것에 반하여 2개의 공명 흡수 선은 핵의 전기 사중극자에 의한 것으로 이미 자기장이 사라진 상자성체에서나 볼 수 있는 현상이다[7]. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 260K 이하에서 자기적으로 반 강자성체의 성질을 가지고 있고 그 이상에서는 강자성으로서 960K에 이르는 높은 큐리 온도를 가지고 있으며 실온에서도 45-52T 정도의 초미세 자기

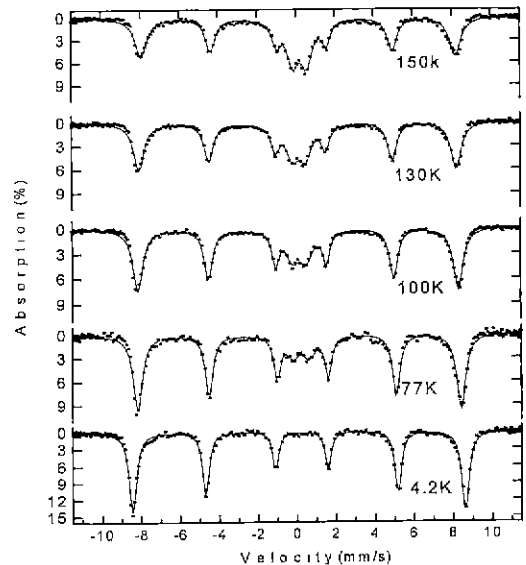


Fig. 2. Mossbauer spectra of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ at low temperature.

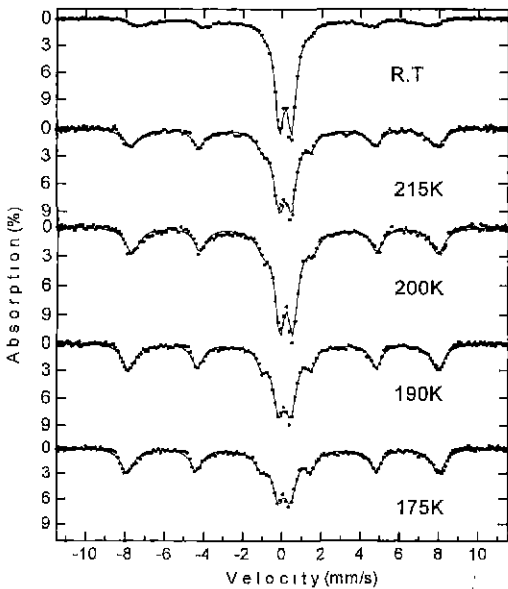


Fig. 3. Mössbauer spectra of α -Fe₂O₃ near the room temperature.

장 세기를 나타내고 있다[8]. 따라서 본 실험에서 보여주는 바와 같이 77K에서부터 시료의 일부가 상자성 현상을 나타내는 것은 일반적으로 보기 어려운 현상으로서 초상자성 현상으로 해석할 수 있다.

입자가 임계 크기 이하의 작은 상태에서는 단일 자기구역으로 이루어져 있다. 이와 같은 입자들은 비등방성이 대단히 적고 열에너지에 의하여 스핀의 방향이 시간에 따라 변화하는 fluctuation 현상이 나타나게 된다. 이때 fluctuation frequency f 가 느릴 경우 핵의 초미세자기장은 bulk 상태에서와 같이 Mössbauer spectrum이 측정되어 Zeeman splitting이 나타나지만 열 등의 영향으로 f 가 핵의 Larmor frequency f_L 보다 빠를 경우 초미세자기장은 평균치만이 측정되어 Mössbauer spectrum은 singlet나 quadrupole doublet만이 나타나게 된다. 주어진 온도 T 에서 fluctuation frequency f 는 다음과 같이 된다[9].

$$f = f_0 \exp\left(-K_a \frac{V}{kT}\right) \quad (1)$$

여기서 K_a 는 자기 비등방성 상수이고 V 는 입자의 체적, k 는 Boltzman 상수, 그리고 f_0 는 10^9 sec^{-1} 정도의 주파수 인자이다. 만일 입자의 크기가 작아져서 임계 체적 V_c 이하로 되면 f 는 f_0 보다 커지게 된다. (1)식으로부터 임계체적 V_c 는 다음과 같이 된다.

$$V_c = \frac{kT_b}{K_a} \ln\left(\frac{f_0}{f_L}\right) \quad (2)$$

임계체적 V_c 이하의 크기를 가진 입자는 온도 T_b 에서 원래의 큐리 온도보다 낮은 온도임에도 불구하고 자성이 사라져버리는 초상자성 현상이 나타나게 되며 이때 온도 T_b 를 blocking 온도라고 한다. 초상자성 현상이 일어나는 구체적 진행 상황은 T_b 보다 낮은 온도에서는 Zeeman splitting이 존재하다가 T_b 근처에 이르러서는 선폭이 점차 증대되면서 가운데에 singlet나 quadrupole doublet가 나타나기 시작한다. 또한 온도가 증가하면서 Zeeman splitting에 의한 공명흡수선의 면적은 줄어들고 singlet나 quadrupole doublet에 의한 공명 흡수선의 면적이 증가하게 된다. 단순히 초미세 자기장이 z-축을 중심으로 +H와 -H 사이에서 주파수 f 로 jumping 한다고 가정하여 Mössbauer spectrum의 모양을 다음 식으로부터 구할 수 있다[10].

$$W(k) = \frac{2}{\Gamma} \text{Re} \sum_{m, m_1} \frac{1}{4} | \langle I_0 m_0 | H^{(+)} | I_1 m_1 \rangle |^2 \times \sum_{i, j} \frac{1}{2} \langle j | (P - W - i\alpha F)^{-1} | i \rangle \quad (3)$$

여기서

$$P = -i(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\Gamma,$$

$$\alpha = (g_0 m_0 - g_1 m_1) \mu H,$$

$$W = \begin{pmatrix} -f & f \\ f & -f \end{pmatrix}$$

이고

$$F = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

이며 $H^{(+)}$ 는 핵에 의한 감마선 방출 연산자, Γ 는 선폭, ω 와 k 는 감마선 각진동수와 파동 벡터를 나타낸다. Fe의 바닥상태와 첫번째 들뜬 상태의 준위는 $|I_0 m_0\rangle$ 와 $|I_1 m_1\rangle$ ($m_0 = \pm \frac{1}{2}, m_1 = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$)이고 g_0, g_1 은 각각의 g-factor이다. 또한 μ 는 Fe의 핵 마그네톤이고 ω_0 는 준위가 분리되지 않은 감마선의 각진동수이다.

위 식은 감마선의 방출 또는 흡수 확률을 나타내므로 실제 Mössbauer spectra를 얻기 위해서는 다음 적분 과정을 거쳐야 한다.

$$A(v) = \int_{-\infty}^{\infty} W(\omega) F[\omega - \omega_0 - (\omega/c)v] d\omega \quad (4)$$

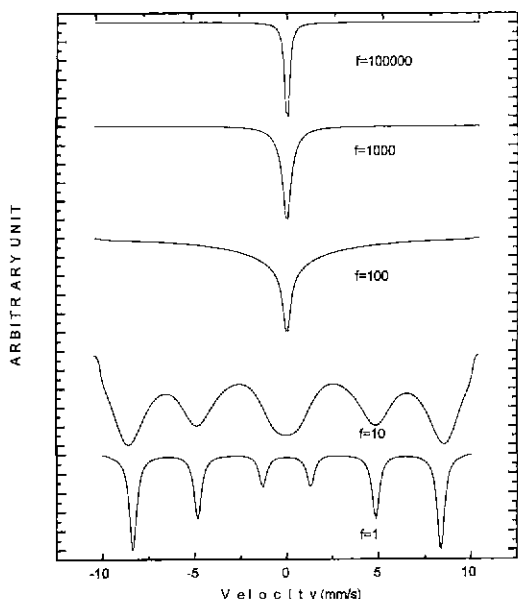


Fig. 4. Theoretical Mossbauer spectra of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as a function of fluctuation frequency f .

여기서 F 는 선원에서 나오는 단일선 spectrum으로서 Doppler 속도 v 의 함수로 주어지며 Mossbauer spectrum 모형은 $A(v)$ 를 컴퓨터로 계산함으로써 이론적으로 속도에 따른 공명 흡수 선을 얻어낼 수 있다[11]. Fig. 4는 frequency f 에 따라 Mossbauer spectrum의 모양이 변해가는 과정을 그림으로 나타낸 것이다 fluctuation이 느리게 진행될 경우 Mossbauer spectrum은 sextet가 명확하게 나타나지만 점차로 f 가 커지면서 선폭이 증가되는 동시에 가운데에 singlet가 출현하기 시작한다. 계속 f 가 증가하면서 점차 sextet의 면적은 줄어들고 singlet의 면적이 증가하다가 결국 singlet만 남게된다. 물질의 종류에 따라서 차이가 있지만, 작은 온도변화에서도 f 가 크게 증가하므로, Zeeman splitting이 사라져버리는 현상은 약간의 온도증가에서도 급격히 이루어지게 된다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 경우 불과 10-20K 정도의 온도가 증가하는 동안에 Zeeman splitting이 완전히 사라져버리는데 이 정도의 온도차라면 입자 크기의 오차는 10Å정도밖에 되지 않는다. 따라서 단순히 V_c 이하의 체적을 가진 입자는 온도 T_b 이하에서는 Zeeman splitting에 의한 공명 흡수선 상태로 존재하고 그 이상의 온도에서는 singlet나 quadrupole doublet 상태로 존재한다고 볼 수 있다. 또한 sol-gel 법으로 제조된 시료의 경우 열처리 온도에 따라 입자의 크기가 대략적으로 Gaussian 형태를 이룰

것으로 가정하여 다음과 같은 방법으로 입자 크기의 분포를 Mossbauer spectrum으로 측정할 수 있다.

미세 입자의 Mossbauer spectrum이 완전한 Zeeman splitting 상태를 보이는 충분히 낮은 온도서부터 가능한 조밀한 온도 간격으로 측정하여 완전히 초상자성 현상을 나타내는 온도까지 측정한다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 미세 입자의 경우 Zeeman splitting에 의한 6개의 공명 흡수선이 존재하고 초상자성 상태에서는 quadrupole doublet이 나타난다. 따라서 입자의 크기가 작아서 측정온도보다 낮은 T_b 를 갖는 입자는 quadrupole doublet 상태로, 그리고 그 이상의 크기를 갖는 입자는 Zeeman splitting에 의한 sextet로 관측된다. 즉 T_b 에서 측정된 Mossbauer spectrum상에서 sextet은 V_c 이상의 크기를 가진 입자들에서 측정된 것이고 doublet은 V_c 이하의 크기를 가진 입자들로부터 측정된 것이므로 sextet와 doublet의 공명흡수 면적비를 구하면 측정 온도에서 입자의 크기가 그 온도에서의 임계 크기 이상인 것들과 그 이하인 입자들의 비를 알 수 있게 된다. 또한 T_b 와 V_c 의 관계는 기존에 밝혀진 상수 값들이나 전자현미경 등으로 직접 확인한 결과로부터 구할 수 있다[12]. 입자의 모양이 거의 구형인 것으로 가정하여 임계체적 V_c 에 해당하는 직경 d_c 를 구하여 d_c 이하의 크기를 갖는 입자 비율을 그래프로 그리면 그래프상의 기울기가 입자의 크기 분포와 일치하게 된다. 이렇게 하여 얻은 데이터는 대략 Gaussian 형태와 비슷하여 Gaussian 함수로 fitting하면 대략적인 입자 크기 분포도를 구할 수 있다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 경우 온도 T 에서의 임계크기 d_c 는 이미 밝혀진 자료[4]를 토대로 하여 Table II의 2nd-

Table II. Doublet percentage of Mossbauer spectrum for the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ heated at 150 °C

온도 T(K)	$d_c(\text{Å})$	doublet 면적	total 면적	doublet 면적 비(%)
77	73	0.0306	0.2059	14.8
100	80	0.0428	0.1889	22.7
130	87	0.0487	0.1785	27.3
150	92	0.0638	0.1911	33.4
165	95	0.0525	0.1644	37.2
175	97	0.0687	0.1432	36.7
190	99	0.0831	0.1511	39.3
200	101	0.0740	0.1729	48.1
215	103	0.0928	0.1422	52.0
240	107	0.0928	0.1602	57.9
295	115	0.0932	0.1369	68.0

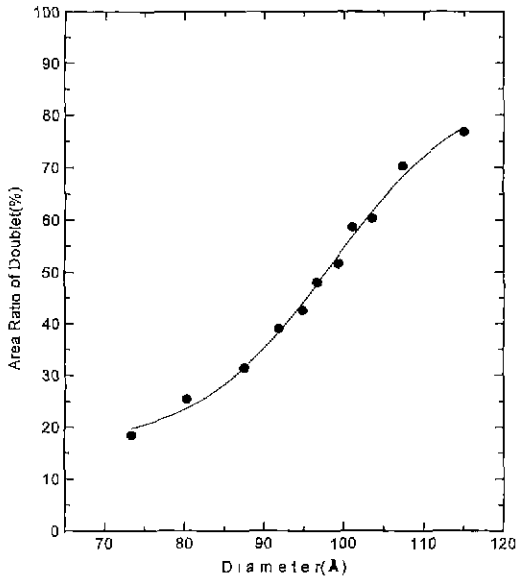


Fig. 5. Doublet percentage of Mössbauer spectrum as a function of particle diameter.

column과 같이 구해질 수 있다.

앞서 Fig. 2에서 본바와 같이 150 °C에서 열처리한 α -Fe₂O₃의 저온 부근에서의 Mössbauer spectrum은 4.2K에서 분명한 6개 공명 흡수선을 보이고 있어 다른 상이 공존한다든지 입자의 결정이 분명치 않다는 등의 문제는 전혀 없는 것을 확인할 수 있다. 따라서 77K에서부터 나타나기 시작하는 doublet는 미세 입자들에 의한 초상자성 현상이 나타나는 것으로 단정할 수 있다. Mössbauer spectrum을 최소제곱법으로 fitting하여 각 온도에서의 전체 공명흡수면적에서 doublet이 차지하는 비율을 구하고 이를 온도대신 Table II에서 구한 입자의 적경 d 의 관계로 환산하여 그래프를 그린 결과 Fig. 5와 같이 나타났다. 각 온도에서의 공명흡수 면적 내역은 Table II에 열거하였다. 이들 데이터 값을 fitting하여 d 의 polynomial 함수를 얻을 수 있는데 이 함수를 d 로 미분하면 그 값이 입자의 크기 분포를 나타내게 되고 그 결과가 Fig. 6과 같이 나타났다. 이를 다시 Gaussian 함수로 fitting하여보니 98Å을 중심으로 32Å의 반폭치를 갖는 모양으로 입자가 분포되어 있는 것으로 나타나 아주 미세한 크기의 입자로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 열처리 온도를 더 높여서 200 °C에서 제조한 시료에 대해서도 같은 방법으로 입자 크기의 분포를 구할 수 있으나 실온에서도 일부 sextet

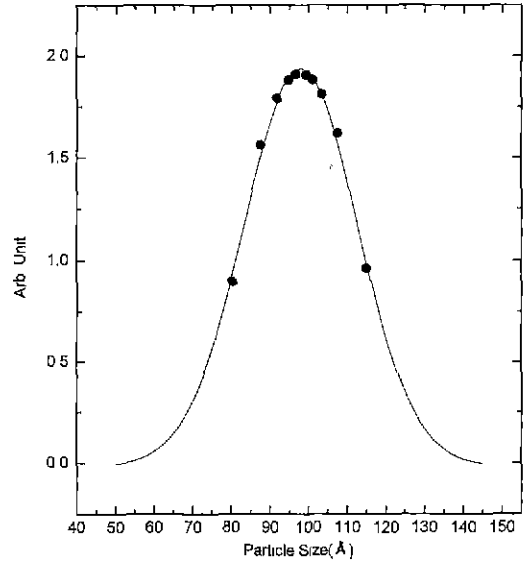


Fig. 6. Particle size distribution for α -Fe₂O₃ heated at 150 °C.

가 남아있어 그 이상의 온도에서 Mössbauer spectrum을 취할 경우 측정시간 동안에 열처리 효과를 가져와서 입자의 크기를 변화시킬 수 있기 때문에 단지 실온에서의 측정만으로 분석하면 80 % 이상의 입자가 이미 115Å 이상의 크기를 가지고 있는 것으로 밝혀졌다.

IV. 결 론

α -Fe₂O₃를 sol-gel을 통하여 결정을 완전히 이루면서 입자의 크기가 최소가 되는 열처리 조건을 시행해본 결과 150°C에서 3시간 열처리하는 조건이 이상적임을 알아내었다. X-선 회절과 극저온(4.2K)에서의 Mössbauer spectrum을 통하여 입자의 형성이 단일상으로 분명히 형성되어있음을 확인하였고, 결정구조는 Corundums symmetry이며 단위세포의 결정 상수는 $a=5.03\pm 0.05\text{Å}$, $c=13.84\pm 0.05\text{Å}$ 인 Hexagonal로 분석되었다. 4.2K에서부터 실내온도까지 여러 온도에서 Mössbauer spectrum을 측정할 결과 이들은 sextet과 doublet의 공명 흡수 spectra로 구성되어있으며 이 둘 중에서 doublet은 입자의 크기가 측정온도에서 임계 크기 이하로 이루어진 것들로서 초상자성 현상을 나타내고 있음을 확인하였다. 또한 이들의 면적 비를 통하여 입자의 크기 분포를 분석한 결과 대략 98Å을 중심으로 32Å의 반폭치를 갖는 Gaussian 분포를 나타내고 있다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 학술연구조성비(기초과학 BSRI-97-2455)와 한국 과학재단(97-0702-0401-5) 지원에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

[1] G. C. Hadjipanayis, Nanophase Materials, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1994) p. 1.
 [2] B. D. Cullity, Element of X-ray Diffraction. Addison-Wesley, London (1978) p. 99.
 [3] H. N. Ok and M. S. Han, J. Appl. Phys. **44**, 1931 (1973).

[4] B. Ganguly, F. E. Huggins. R. P. M. Rao and G. P. Huffman J. Catalysis, **142**, 552(1993).
 [5] R. Brill, Z. Krist. **88**, 177(1934).
 [6] N. Amin and S. Arajs, Phys. Rev. **B35**, 4810(1987).
 [7] 옥항남, 피스바우어 분광학, 민음사 (1996) pp. 68-77.
 [8] J. Morin, Phys. Rev. **478**, 819(1950).
 [9] L. Neel, Rev. Mod Phys. **25**, 293 (1953). Watanabe, Operator Methods in Ligand Field Theory, Prentice-Hall, New Jersey (1966) p. 87.
 [10] M. Blum and J. A. Tjon, Phys. Rev. **165**, 446(1968).
 [11] K. S. Back, H. N. Ok and J. C. Sur, Phys. Rev **B39**, 2800(1989).
 [12] W. Kundig, H. Hommel, G. Constaba and R. H. Landquist, Phys. Rev **142**, 327(1966)

The Particle Size Distribution of α -Fe₂O₃ from Mössbauer Spectra

Min Yong Lee, Sea Jung Kim, Young Bok Ko and Jung Chul Sur

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

Choong-Sub Lee

Department of Physics, Pukyung University, Pusan, 608-737, Korea

(Received 4 January 1999, in final form 18 February 1999)

α -Fe₂O₃ was accomplished by chemical method as low temperature as possible and the crystallographic and magnetic properties have been studied by Mossbauer spectroscopy and X-ray diffraction. The sample heated at 150 °C is found to have a Corundums symmetry with the hexagonal lattice constant $a = 8.26 \pm 0.05 \text{ \AA}$, $c = 8.75 \pm 0.05 \text{ \AA}$. The Mössbauer spectra between the 4.2K and the room temperature show that the α -Fe₂O₃ crystalized with a single phase and fine sizes. The particle size distribution has the Gaussian distribution center at 98Å and the half width of 32Å