

핵/껍질 구조를 가진 두 종류의 자기 나노입자의 제조와 특성비교

고영재 · 손인호 · 김영국 · 동성용* · 이근진** · 박규섭*

경남대학교 물리학과, *한국기계연구원, **양산대 전자정보통신학과
(2000년 5월 29일 접수)

Preparation and characterization of magnetic nanoparticles with two kinds of core/shell structures

Y. J. Ko, I. H. Sohn, Y. K. Kim, X. L. Dong,* K. J. Lee,** and K. S. Park*

Department of Physics, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

*Korea Institute of machinery & Materials, Changwon 641-010, Korea

**Dept. of Electronics Information & Communication, Yangsan College 105-1, Korea

(Received May 29, 2000)

요 약 - 자기 Fe-Co(C) 나노(nano)캡슐과 Fe-Co 나노입자들이 메탄과 혼합기체(H₂+Ar) 두 종류의 분위기 속에서 각각 아크방전으로 제조되었다. 이 두 종류의 초미세 입자들의 특성과 자기적 성질들을 XRD(X-ray Diffraction), Mössbauer 분광, XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy), TEM(Transmission Electron Microscopy), EDS(Energy Disperse Spectroscopy), 화학적 분석, 산소량 측정과 자기 측정 등을 통하여 체계적으로 조사하였다. 메탄기체로부터 분해되어 나온 탄소원소가 미세입자들의 상구조, 자기적 상태 그리고 표면 특성들에 끼치는 효과를 아르곤원소를 사용했을 때와 비교하였다. 두 미세입자에서의 Fe/Co 질량비가 약간 다르게 나타났으며 Fe-Co 나노입자의 크기가 Fe-Co(C) 나노캡슐 보다 약 두 배였다. 또한 Fe-Co(C) 나노캡슐의 포화자화 값이 Fe-Co 나노입자보다 약 8% 높았으며 둘 다 유사한 상구조를 보였다. 핵 표면에 쌓인 껍질들이 매우 얇아 XRD 측정으로는 그 존재를 탐지하기 어려웠으나 XPS 분석을 통하여 그들이 탄소층과 산소층임을 결론 지을 수 있었다.

Abstract - Magnetic Fe-Co(C) nanocapsules and Fe-Co nanoparticles were prepared by arc-discharge in two kinds of atmospheres, i.e. methane and a mixture of (H₂+Ar), respectively. Characterization and magnetic properties of this two kinds of ultrafine particles were investigated systematically by means of X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, transmission electron microscopy, energy disperse spectroscopy analysis, chemical analysis, oxygen determination and magnetization measurement. Effects of carbon element, decomposed from a methane atmosphere in carbon arc process, on phase structures, magnetic states and surface characterization were studied in comparison to that of Ar element. Two ultrafine particles showed a little difference in the weight ratio of (Fe/Co) and the size for Fe-Co nanoparticles was about two times bigger than Fe-Co(C) nanocapsules. The saturation magnetization of Fe-Co (C) nanocapsules was about 8% higher than that of Fe-Co nanoparticles while their phase constitutions were similar. Although no carbon could be detected by XRD measurement because of extremely thin shells on the surfaces of the cores, it is still believed that they are carbon and oxygen layers.

1. 서 론

Fullerenes의 거시적 양을 얻을 수 있었던 Krä tshmer 등 [1]의 독창적 작업 이래로 fullerenes [1], endohedral fullerenes [2], 탄소 나노튜브 [3] 그리고 탄소에 기초를

둔 다양한 물질 [4, 5]의 합성에 탄소방전 과정이 널리 사용되어지고 있다. 그리하여 fullerenes와 탄소 관련 물질들은 전자산업이나 첨단 자성재료의 개발을 포함한 여러 기술 분야에 큰 영향을 줄 것으로 예상된다.

아크방전으로 형성된 탄화 침전물로서 회토류와 전이 금속에 섞우는 다층 탄소막과 그들의 탄화 나노결정체

[4-12]들이 발견되었다. 나노캡슐은 중심의 단층된 흑연막으로 되어있으며 크기가 10~100 nm 정도이다. 이처럼 흑연 껍질 내에 이물질들을 캡슐 시키는 것은 꽤 유용한데 공간적으로 차원이 제한된 시스템을 연구할 수 있게 하며 산화 또는 가수분해 같은 부식을 막아주기 때문이다. 또한 외부 흑연 층은 중심부의 금속이 산화되는 것을 막아주며 고체 윤활제 역할을 할 뿐 아니라 단일 입자들 간의 자기적 간섭을 감소시킨다. 따라서 탄소코팅된 강자성 입자는 초고밀도 자기 기록 매체에 응용될 수 있는 가능성이 매우 크다 [13, 14].

최근까지는 대부분의 나노캡슐 시료가 기존의, 즉 양극인 흑연에 구멍을 뚫고 관심 있는 금속이나 산화물을 채워 넣는 흑연 아크 과정 [1] 또는 개선된 방법 [10]으로 제조되었다. 하지만 먼저 방법으로는 제조량을 조절할 수 없을 뿐 아니라 분량과 품질이 빈약하였으며 탄화물, 흑연박편, 나노튜브 또는 원하지 않는 입자들이 불가피하게 생겼다. Dravid 등은 보호막인 흑연 껍질 내에 Fe, Co, Ni 등과 같은 강자성 전이금속을 캡슐 시키며 분량을 조절하여 대규모로 합성할 수 있는 새로운 방법을 보고하였다 [10]. 개선된 실험 장치는 텅스텐 음극이 수직으로 장착된 아크통과 내경이 약 38 mm인 흑연 도가니에 넣어진 양극의 금속 덩어리로 구성되어 있다. 헬륨기체가 아크 플라즈마를 가로질러 분사되어 금속 증발기체를 냉각시킨다. 아크 증발 상황에서는 금속 덩어리는 용해되어 피이고 아크 플라즈마는 금속을 감싸고 있는 흑연막을 휘말아들일 만큼 공간적으로 충분히 넓게 분포한다.

이러한 장치를 사용하면 연이어 흑연캡슐 시키는 데 겨우 충족될 만큼의 탄소량을 얻을 수 있다.

이 개선된 방법은 기존의 과정보다는 훨씬 많은 양을 캡슐시킬 수 있을 뿐 아니라 후속 처리로 제거하기 매우 어려운 탄화물이나 탄화파편(흑연박편, 파생입자)들의 발생을 최소화 할 수 있다.

앞선 연구에서 금속 또는 합금 덩어리를 양극으로 하고 탄소막대를 음극으로 하여 메탄(CH₄) 분위기 속에서 아크방전에 의해 Fe(C) [15], Ni(C) [16], Fe-Ni(C) [17], Fe-Co(C) [18] 등의 자기 나노캡슐을 합성할 수 있는 독창적인 방법을 개발한 바 있다. 이 방법은 대규모의 자기 나노캡슐을 제조할 때 선호되지지며 다양한 종류의 금속과 합금을 나노캡슐시킬 때 적용될 수도 있다. 이번 연구에서도 이 방법, 즉 주재료인 Fe, Co, Fe-Co 합금들을 메탄과 혼합기체(H₂+Ar) 분위기 속에

서 기화시켜 Fe-Co(C) 나노캡슐과 Fe-Co 나노입자를 제조하였다. 상구조와 자기상태에 대한 탄소원자의 효과를 XRD, TEM, 자기 측정 등으로 조사하였으며 입자 표면에 코팅된 종류를 알기 위해 XPS를 사용하였다. 그리고 나노입자 내부의 초미세 작용을 살피기 위해서는 Mössbauer 분광기를 사용하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 Fe(45wt.%)Co 합금 덩어리를 양극으로 하고 탄소막대를 음극으로 하여 아크방전 과정(그림 1)을 사용하였다. 반응통을 진공 시킨 후 메탄과 혼합기체(H₂+Ar)를 1.3×10⁴ PA에 이를 때까지 주입하여 탄소코팅된 나노캡슐과 산소코팅된 나노입자인 두 종류의 초미세 입자들을 제조하였다. 처너 분말입자내의 상의 존재를 규명하기 위해 XRD 실험을 하였고 입자의 크기를 알기 위해 TEM 그래프를 분석하였다. Co에 대한 Fe의 구성비는 EDS 분석을 통하여 그리고 탄소 함유량은 화학 분석을 통하여 결정할 수 있었다. MgKα선을 사용하는 RIBER LAS-3000 Mk-2 XPS를 이용한 측정을 위해 처너 분말시료를 직경 10 mm 이고 두께가 1 mm인 원형판 안에서 압축하여 반응통 안에 넣고 진공도가 약 3×10⁻⁷ PA 이하가 되게 하였다. 입자들의 산화도를 평가하기 위해 산소결정기(Oxygen Determinator)(LECO TC-437)를 사용하였는데 전체 산소량 뿐만 아니라 흡수되어 결합한 산소량도 측정하였다. 자화는 상온에서 VSM(Vibrating Sample Magnetometer)을 이용하여 외부 자기장을 최대 0.8 T

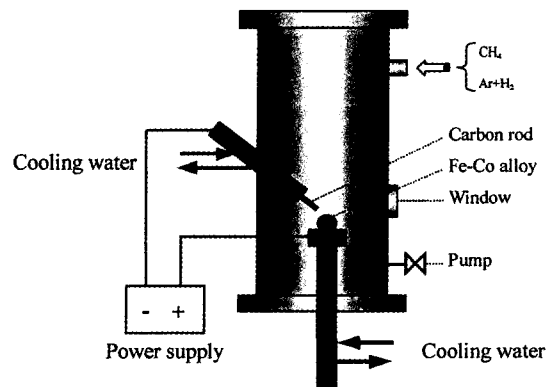


그림 1. Experimental apparatus of arc-discharge for evaporating Fe-45 wt.% Co alloy in methane and a mixture of (H₂+Ar).

까지 걸어 측정하였다. Mössbauer 스펙트럼은 ⁵⁷Fe를 선원으로 사용하는 등가속도형 분광기로 취하였으며 결과를 분석하기 위해 최소자승법 컴퓨터 프로그램을 이용하였다.

3. 결과 및 논의

표 1은 Fe-Co(C) 나노캡슐과 Fe-Co 나노입자들의 성분량, 입자의 평균 크기 그리고 포화자화값을 보여준다. Fe/Co 원재료의 질량비가 1.22인데 반하여 Fe-Co(C) 나노캡슐과 Fe-Co 나노입자의 그것은 각각 1.56과 1.52가 되었다. 이처럼 분말의 질량비가 증가된 이유는 기화시 Fe와 Co의 증발압력이 다르기 때문이다. Fe-Co(C) 나노캡슐의 산소량은 명백히 Fe-Co 나노입자 에서보다 적는데 산화작용을 방지하는 Fe-Co(C) 나노캡슐 표면의 탄소층 때문이며 탄소량은 12 wt.%에 이른다. 아울러 두 종류의 기화 분위기 속에 있는 아르곤과 탄소원자는 응결효과에 다르게 이바지한다. 탄소원자가 아르곤원자 보다 약간 가볍기 때문에 금속원자와 충돌할 때 원자다발을 형성하는 동역학적 과정에서 에너지를 교환하기가 유리하다. 탄소원자의 이러한 더 좋은 응결효과가 Fe-Co(C) 나노캡슐의 크기 (~10 nm)를 Fe-Co 나노입자(~20 nm)와 비교하여 더 작게 하는 원인이다. 그림 2는 Fe-Co(C) 나노캡슐과 Fe-Co 나노입자의 회절도인데 둘 다 bcc형 고용체의 주된 상을 가지므로 유사한 상구조를 보인다.

그림 3에 나타났있는 두 종류의 분말의 상구조는 Mössbauer 분광에 의해 상온에서 면밀히 조사되었다. Mössbauer 스펙트럼을 분석한 결과 Fe-Co(C) 나노캡슐은 bcc-(Fe,Co,C), bcc-(Fe,C) 용체 그리고 Fe₃C 로 이루어졌고 Fe-Co 나노입자는 bcc-(Fe,Co) 용체 단일 상 만을 가진다. bcc-(Fe,Co) 의 초미세 자기장은 탄소 원자들이 고용체로 용해된 후에는 bcc-(Fe,Co,C)의 초미세 자기장값만큼 증가되었다. 그림 4의 Fe-Co(C) 나노캡슐과 Fe-Co 나노입자의 자화곡선은 VSM을 사용하여 구했으며 표 1에 나타난 포화 자화값(M_s)은 M

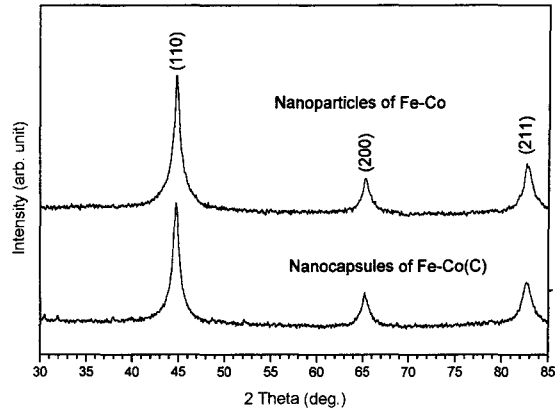


그림 2. X-ray diffraction patterns for Fe-Co(C) nanocapsules and Fe-Co nanoparticles.

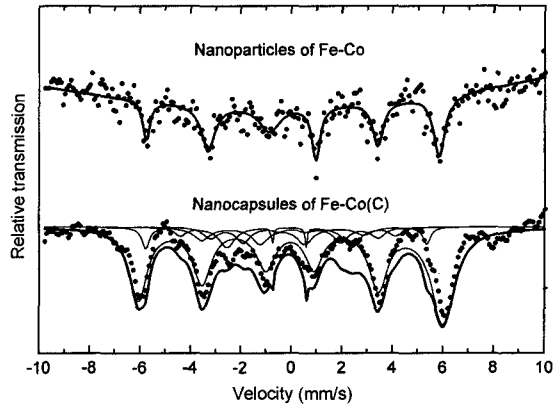


그림 3. Mössbauer spectra at room temperature for Fe-Co(C) nanocapsules and Fe-Co nanoparticles. Solid lines are the least square fit to the experimental data (dots).

대 1/H²의 그래프를 보고 무한 자기장을 추정하여 결정하였다. 비록 비자기적 탄소층의 함유량이 12 wt.%에 이르지만 Fe-Co(C) 나노캡슐의 포화자화값은 Fe-Co 나노입자의 것보다 높는데 각각 177.2 Am²/Kg와 163.7 Am²/Kg이었다.

미세입자의 표면을 덮고 있는 물질의 종류는 가전자 띠와 내부껍질에 있는 광전자들의 운동에너지를 분석하

표 1. Composition and saturation magnetization of Fe-Co(C) nanocapsules and Fe-Co nanoparticles.

Sample	Master alloys (wt.% of)		Particles (wt. ratio)	Oxygen (wt.% of)	Carbon (wt.% of)	Mean Particle size (nm)	Saturation magnetization (Am ² /kg)
	Fe	Co					
Fe-Co(C)	55	45	1.56	0.72	12	~10	177.2
Fe-Co	55	45	1.52	3.60	-	~20	163.7

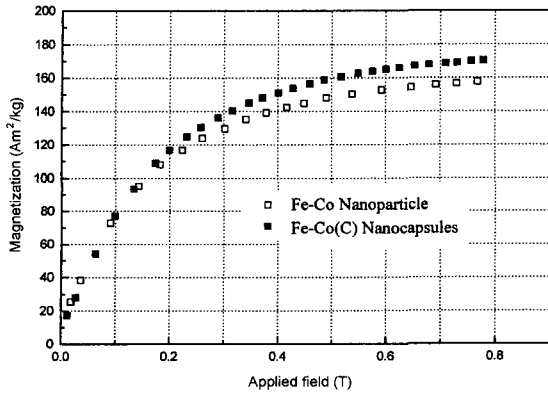


그림 4. Magnetization curves of Fe-Co(C) nanocapsules and Fe-Co nanoparticles.

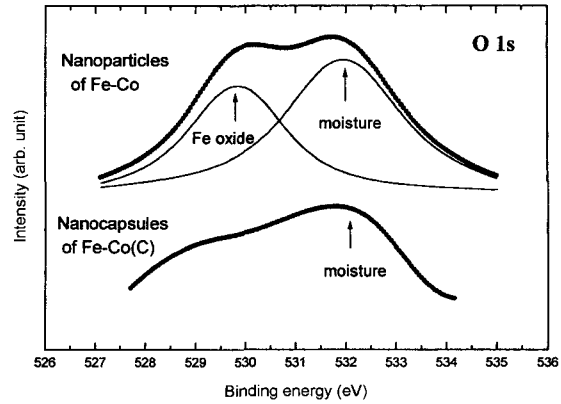


그림 7. O1s X-ray photoelectron spectra of as-prepared Fe-Co(C) nanocapsules and Fe-Co nanoparticles.

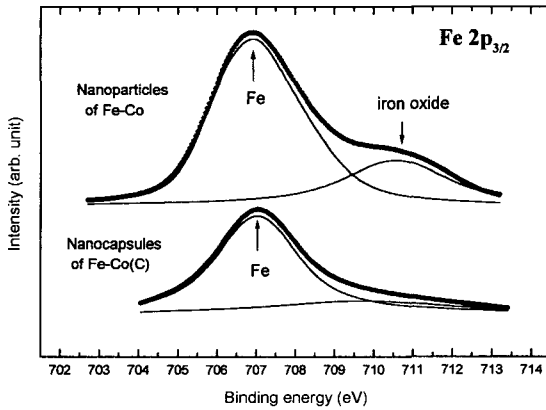


그림 5. Fe_{2p_{3/2}} X-ray photoelectron spectra of as-prepared Fe-Co(C) nanocapsules and Fe-Co nanoparticles. Solid lines are fitted to experimental data (dots).

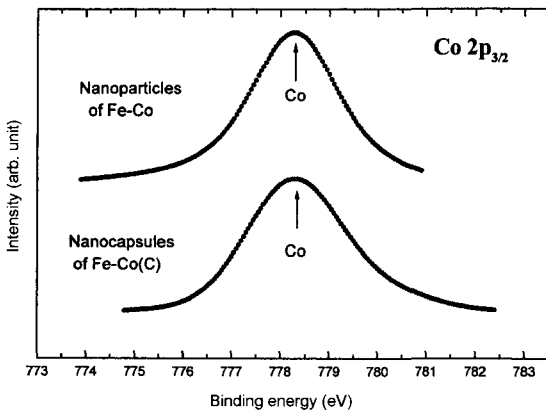


그림 6. Co_{2p_{3/2}} X-ray photoelectron spectra of as-prepared Fe-Co(C) nanocapsules and Fe-Co nanoparticles.

여 발견할 수 있다. 시료를 압축하고 표면을 세척한 후 XPS 결과를 분석하여 Fe_{2p_{3/2}}, Co_{2p_{3/2}}, O1s 전자들의 결합에너지를 얻었다(그림 5-7). 그림 5에 나타난바와 같이 Fe-Co(C) 나노캡슐에서는 Fe 피크 외에는 산화철이 거의 존재하지 않지만 Fe-Co 나노입자에서는 산화철 피크가 존재한다. 그림 6은 두 시료 모두 산화코발트보다는 코발트 피크가 존재함을 보여주며 높은 표면에너지로 인하여 미세입자들의 표면이 순수한 철이나 코발트로 이루어질 수 없으므로 순수 철과 코발트에 상응하는 피크들은 입자의 핵으로부터 기인한다. 또한 Fe-Co 나노입자 내의 산화철은 그림 7의 O1s 분광으로부터 확인할 수 있으며 약간의 수분이 두 입자표면에 흡수되어 있음을 알 수 있고 이온 스퍼터링으로 그것을 제거할 수 있었다. 따라서 그림 5-7 까지의 결과를 종합하면 나노입자와 나노캡슐의 표면을 덮고있는 두 종류의 층은 산소막과 탄소막으로 믿어진다. 나노캡슐의 표면에 탄소코팅의 존재를 더욱 확인하기 위해 산소측정 시스템을 사용하여 두 분말 시료 내의 산소량을 측정하였다. Fe-Co 초미세 입자와 Fe-Co(C) 나노캡슐의 산소 함유량은 각각 3.60 wt.%와 0.72 wt.%이었다. 이 결과로부터 Fe-Co(C) 나노캡슐 표면의 탄소코팅이 반산화 작용에 효과가 있음을 알 수 있다. 본 연구를 통하여 메탄 분위기에서 제조된 모든 나노캡슐인 Fe(C) [15], Ni(C) [16], Fe-Ni(C) [17] 들은 수소와 아르곤 혼합기체에서 기화된 것보다 산화에 높은 저항을 가지고 있음을 확인 할 수 있었다.

본 실험 방법이 기초 연구와 실제 응용에 있어서 중요한 이유가 몇 가지 있다. 첫째, 탄소원으로 고체 상

표 2. Mössbauer parameters at room temperature for Fe-Co(C) nanocapsules and Fe-Co nanoparticles. Sites I = (Fe, Co, C) solution; II, III = (Fe, C) solution; IV = Fe₃C; V = (Fe, Co) solution

Samples	sites	Hhf (kQe)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	%
Fe-Co(C)	I	376	-0.04	0.02	70.3
	II	346	-0.27	0.14	11.9
	III	265	-0.10	-0.06	9.4
	IV	207	0.08	0.08	8.5
Fe-Co	V	362	-0.02	-0.00	100

태의 탄소막대를 사용한 다른 방법 [1, 10]과는 달리 본 연구에 소개된 독창적 과정을 통하여 나노캡슐의 합성에 필요한 탄소를 메탄가스로부터 공급받을 수 있다. 메탄가스는 아르곤 외부에서 지속적으로 공급할 수 있으므로 탄소코팅된 나노캡슐의 대규모 생산이 가능하다. 둘째, 나노캡슐의 핵인 금속 또는 합금도 또한 통 외부로부터 계속 공급할 수 있다. 셋째, 나노캡슐 합성에 대한 본 연구는 기존의 방법에서 나타난 탄소원자의 행동특성을 연구할 수 있는 길을 열어 놓았다.

나노캡슐 제조의 경우 아르곤 구역의 고온은 메탄을 수소와 탄소로 분해하며 이때 발생한 수소원자는 플라즈마의 재료가 되는 반면 나노입자의 경우 수소와 아르곤이 각각 플라즈마와 응결 분위기를 제공한다. 나노캡슐의 형성 과정에서 탄소원자는 불활성 기체가 응결 할 때와 같은 응결효과를 가진다. 또한 비자기적 탄소코팅이 Fe-Co(C) 나노캡슐의 표면에 형성되어 입자의 산화 작용을 막으며 탄소가 함유된 용체와 결합 입자들인 (Fe,Co,C), (Fe,C) 고체용체 그리고 Fe₃C 입자들 모두 Mössbauer 분광에 의해 확인할 수 있으므로 응결효과 외에 탄소원자는 나노캡슐을 형성하기 위한 반응원소 역할도 하고 있음을 알 수 있다. 미세입자들 내에는 많은 중간층들이 존재하며 그들을 덮고 있는 막들의 두께 (약 수 nm)는 매우 작아 그림 2에 나타난바와 같이 XRD 에 의해 탄소원자와 산소원자가 확인되지는 않지만 나노캡슐과 나노입자의 표면에 각각 탄소층과 산소층이 존재한다고 믿어진다. 비록 성분량이 13 wt.%에 이르더라도 XRD 측정으로 수 nm 두께의 겹칠인 탄소의 존재를 탐지하기가 어렵다.

4. 결 론

탄소코팅된 Fe-Co(C) 나노캡슐의 새로운 핵/껍질 구

조를 얻기 위해 메탄으로부터 분해된 탄소원자들이 사용되었으며 (Fe,Co) 용체의 핵을 둘러싼 산소막을 얻기 위해서는 혼합기체(H₂+Ar)를 사용하였다. 본 연구의 결론은 다음과 같다.

1) 기화시 Fe와 Co의 증발압력의 차이로 인하여 Fe-Co(C) 나노캡슐과 Fe-Co 나노입자의 Fe/Co 질량비가 약간 다르다. 또한 아르곤원자에 비해 상대적으로 우수한 탄소원자의 응결효과 때문에 Fe-Co(C) 나노캡슐의 크기가 Fe-Co 나노입자 보다 작았다. XRD 측정의 결과 두 초미세 입자 모두 bcc형 고용체의 상구조를 보였다.

2) Mössbauer 스펙트럼을 분석한 결과 Fe-Co(C) 나노캡슐은 (Fe,Co,C), (Fe,C) 고용체 들과 Fe₃C로 구성된 핵을 가지며 Fe-Co 나노입자는 (Fe,Co) 용체 단일상 만을 가졌다. Fe-Co(C) 나노캡슐과 Fe-Co 나노입자의 포화자화값은 각각 177.2 Am²/Kg와 163.7 Am²/Kg이었다.

3) Fe-Co(C) 나노캡슐과 Fe-Co 나노입자의 표면을 덮고 있는 두 종류의 층을 XPS 결과를 분석하여 각각 탄소막과 산소막으로 결론지었다. 아울러 나노캡슐과 나노입자의 산소 함유량은 각각 3.60 wt.%와 0.72 wt.%, 그리고 나노캡슐의 탄소 함유량은 12 wt.%임을 알았다. 메탄기체로부터 제조된 나노캡슐의 탄소막은 수소와 아르곤 혼합기체에서 기화된 나노입자보다 반산화 작용에 훌륭한 효과가 있었다.

참고문헌

- [1] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
- [2] Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R. E. Haufler, and L. P. F. Chibante, J. Fure, L. Wang, J. M. Alfor, and R. E. Smally, *J. Phys. Chem.* **95**, 7564 (1991).
- [3] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [4] Y. Saito, M. Okudad, T. Yoshikaya, A. Kasuya, and Y. Nishina, *J. Phys. Chem.* **98**, 6696 (1994).
- [5] S. Seraphin, D. Zhou and J. Jiao, *J. Appl. Phys.* **80**, 2097 (1996).
- [6] R. S. Ruoff, D.C. Lorents, B. Chan, R. Malhotra, and S. Subramony, *Science*, **259**, 346 (1993).
- [7] M. Tomita, Y. Saito and T. Hayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L280 (1993).
- [8] S. A. Majetich, J. O. Artman, M. E. Mchenry, N. T. Nuffer, and S.W. Staley, *Phys. Rev. B*, **48**, 16845 (1993).
- [9] E. M. Brunzman, R. Sutton, E. Bortz, S. Kirkpartrick, K.

- Midelfort, J. Williams, P. Smith, M. E. Mchenry, S.A. Majetich, J. O. Artman, M. De Graef, and S. W. Staley, *J. Appl. Phys.*, **75**, 5882 (1994).
- [10] V. P. Dravid, J. J. Host, M. H. Teng, B. Elliott, J. Hwang, D. L. Johnson, T. O. Mason, and J. R. Weertman, *Nature*, **374**, 602 (1995).
- [11] Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Okuda, and N. Fujimoto, *J. Appl. Phys.*, **75**, 134 (1994).
- [12] T. Hayashi, S. Hirono, M. Tomita, and S. Umemura, *Nature*, **381**, 772 (1996).
- [13] E. S. Murdock, S. F. Simmons, and R. Davison, *IEEE Trans., Mag.* **28**, 3078 (1992).
- [14] T. Yogi and T. A. Nguyen, *IEEE Trans., Mag.* **29**, 307 (1993).
- [15] X. L. Dong, Z. D. Zhang, Q. F. Xiao, X. G. Zhao, Y. C. Chuang, S. R. Jin, and W. M. Sun, *J. Mater. Sci.* **33**, 1915 (1998).
- [16] X. L. Dong, Z. D. Zhang, S. R. Jin, W. M. Sun, and Y. C. Chuang, *Nanostr. Mater.* **10**, 585 (1998).
- [17] X. L. Dong, Z. D. Zhang, X. G. Zhao, Y. C. Chuang, and S. R. Jin, *J. Mater. Res.* **14**, 1782 (1999).
- [18] X. L. Dong, Z. D. Zhang, Y. C. Chaung, and S. R. Jin, *Phys. Rev. B*, **60**, 3017 (1999).