

화학적 환원 공정에 의한 FePt 나노입자의 합성

김순길 · 이창우 · 이재성
한양대학교 재료화학공학부

Synthesis of FePt Nanoparticles by Chemical Reduction Process

Soon-Gil Kim, Chang-Woo Lee and Jai-Sung Lee

Division of Materials and Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

(Received 15 May 2004 ; Accepted form 8 June 2004)

Abstract FePt nanoparticles for high-density magnetic recording media were synthesized by the simultaneous chemical reduction of $\text{Fe}(\text{acac})_2$ and $\text{Pt}(\text{acac})_2$ with 1,2-hexadecanediol as the reducing reagent. TEM images showed that the shape of as-synthesized FePt nanoparticle was spherical and average particle size was 3 nm. Also, SAD pattern showed that crystal structure was disordered FCC (face centered cubic). These FCC structured nanoparticles were transformed FCT (face centered tetragonal) structure by annealing at 550°C for 30 min in Ar atmosphere. XRD analysis revealed that as-synthesized FePt nanoparticles were transformed from disordered FCC to ordered FCT. Finally, the coercivity of 2 kOe for FePt nanoparticles with FCT structure was obtained by VSM measurement.

Keywords : FePt, L_{10} alloy, Chemical reduction, Metal salt, Phase transformation

1. 서 론

자기 기록장치의 종합 기술이라 할 수 있는 하드 디스크에 있어서 자기기록밀도는 지난 40여년 동안 2백배에 달하는 급속한 속도로 발전을 거듭해 왔다. 현재 실용화 되고 있는 기록 장치의 경우, 기록밀도는 수백 MB/in^2 ~수십 GB/in^2 이고, 연구 단계에 있는 기록장치의 경우는 약 40 GB/in^2 의 기록밀도가 달성되고 있다¹⁾. 현재의 기록밀도를 뛰어넘는 고밀도 기록장치에 사용하기 위해 Co_3Pt , FePd , FePt , CoPt 등 높은 결정자기 이방성 에너지를 가지는 재료가 많이 연구되고 있다²⁾. 특히, FePt 합금은 다른 재료에 비해 높은 결정자기 이방성 에너지($K_u = 6.6 \times 10^7 \text{ erg}/\text{cm}^3$)를 가지고 있어 100 GB/in^2 ~1 TB/in^2 이상의 기록밀도를 실현할 수 있는 기록 매체로 가장 주목받고 있는 재료이다^{3,4)}. 일반적으로 FePt 합금은 Fe와 Pt의 조성에 따라서 구조적, 자기적 차이를 나타낸다. 예를 들어, FePt_3 는 L_{12} 구조를 이루며, Fe와 Pt의

스핀 방향이 반대로 향하는 반강자성(antiferromagnetism)을 나타낸다. 또한, Fe_3Pt 는 L_{12} 구조로 강자성(ferromagnetism)을 나타내며, FePt는 L_{10} 구조를 이루며 강자성을 나타낸다⁵⁾. 최근 Sun 등⁶⁾은 열분해/환원공정을 이용하여 4 nm의 균일한 크기를 갖는 FePt 나노입자를 제조할 수 있음을 보고하였다. 그러나 Fe의 전구체로 사용되는 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 의 경우 매우 유독하며, 휘발성이 강한 액체이므로, FePt 나노입자의 화학양론적 제어가 어렵다는 것이 문제점으로 지적되었다. 따라서 이러한 어려움을 극복하고자, 최근 고상의 전구체인 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ [$\text{acac} = \text{acetylacetonate}$, $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$] 및 FeCl_2 등을 사용하여 FePt 나노입자를 제조하는 연구가 시도되고 있다^{7,8)}.

이에 본 연구에서는 안정하고, 무해한 전구체인 $\text{Fe}(\text{acac})_2$ 를 이용하여 FePt 나노입자의 제조와 열처리 후 상변태에 따른 구조적, 자기적 특성 변화에 대하여 조사하였다. 기존의 공정으로 제조한 입자와 본 연구에서 제시된, 금속염만을 이용한 환원공정으로

제조한 입자와의 비교 분석을 통하여, 단분산된 FePt 나노입자의 합성에 대한 본 공정의 적용가능성을 제시하고자 하였다. 또한, 본 공정을 통하여 제조한 FePt 나노입자를 열처리 하였을 경우, 열처리 온도에 따른 구조적, 자기적 특성변화에 대하여 비교분석 하였다. 이와 같은 특성분석 결과들을 바탕으로 제조된 나노분말을 사용한 고밀도 자기기록장치로의 응용가능성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

합성된 FePt 나노입자의 최종 조성이 원자비로 50 : 50이 되도록 전구체인 Fe(acac)₂와 Pt(acac)₂를 각각 256 mg(1.0 mmol)과 197 mg(0.5 mmol)을 혼합하였다. 이때, 환원제인 1,2-hexadecanediol 780 mg(3 mmol)을 20 ml의 octyl ether와 혼합하였다. 이후, 계면활성제인 oleyl amine 0.16 ml(0.5 mmol)와 0.16 ml(0.5 mmol)의 oleic acid를 혼합용액에 주입하였다. 혼합용액은 295°C까지 승온한 다음, 30분 동안 환류시킨 후 실온까지 냉각하였다. 냉각된 용액은 40 ml의 absolute ethanol과 혼합하여 원심분리 하였다. 원심분리를 통하여 침전된 침전물은 50 µl의 oleyl amine과 50 µl의 oleic acid를 넣은 20 ml의 hexane에 분산시켰다. 이 분산용액을 40 ml의 absolute ethanol에 넣고 원심분리를 재실시 하였다. 원심분리 후 대부분의 부반응 물질은 반응용액에서 제거되었으며, 침전된 입자는 다시 20 ml의 hexane에 분산시킨 후 40 ml의 absolute ethanol과 혼합한 다음 원심분리 하였다. 원심분리 후, 분말을 Ar 분위기의 오븐에서 24시간동안 건조하였다.

FePt 나노입자의 조성은 EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy)를 이용하여 분석하였고, 평균입도와 형상, 그리고 평균입도분포는 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 관찰하였다. FePt 나노입자의 상변태 온도는 시차열분석기(DSC)를 이용하여 Ar 분위기에서 10°C/min의 속도로 700°C까지 승온하면서 분석하였다. 분말에 대한 열처리 전후의 결정구조는 XRD를 사용하여 분석하였으며, 분말의 자기적인 특성을 분석하기 위하여 진동 시료 측정장치(VSM)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1(a)는 TEM을 이용하여 관찰한 FePt 나노입자의 미세구조이다. 본 공정으로 제조된 FePt 나노입자는 대부분 구형을 나타내었고, 평균 입도는 3 nm 이었다. 이 결과로부터, 합성된 나노입자는 자기기록 매체에서 요구하는 고밀도를 위한 미세한 결정크기와 자기조립(self-assembly)을 위한 입자형태의 조건을 만족하는 것을 알 수 있었다. 본 연구에서는 기초 연구를 통하여 FePt 나노입자의 합성에 대한 계면활성제의 농도를 oleic acid와 oleyl amine의 경우 모두 0.5 mmol을 적용하였다. 계면활성제는 액상을 통한 나노입자의 합성시 입자의 크기와 형태에 중요한 영향을 미치게 된다. 특히, 계면활성제는 임계미셀농도(critical micelle concentration, CMC) 이상에서 미셀(micelle)을 형성한다. 따라서 본 연구에서는 0.5 mmol의 계면활성제 농도 조건에서 금속 이온(Fe²⁺, Pt²⁺)이 미셀의 내부에서 Fe와 Pt가 금속결합을 형성하였고, 이로 인하여 입자생장이 억제되고 입자는 구

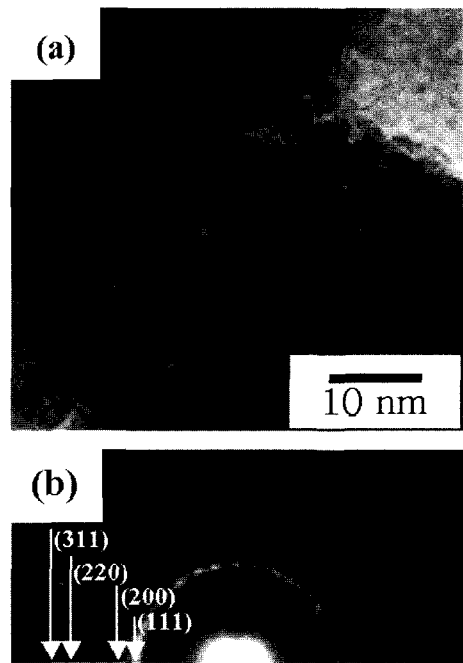


Fig. 1. Synthesized FePt nanoparticles by chemical reduction; (a) micrograph and (b) selection area diffraction (SAD) pattern.

형의 형상을 띄게 되었음을 알 수 있다. 또한, FePt 나노입자는 건조과정에서 넓은 비표면적에 형성되어 있는 높은 계면에너지를 감소시키기 위해 응집되는 현상을 보였다. 그림 1(b)의 링 패턴 분석결과에서 알 수 있듯이, 기존에 보고된 연구와 마찬가지로, 본 공정으로 제조된 FePt 나노입자는 disordered FCC 결정구조로 이루어져 있었다⁹. 또한 EDS 분석결과로부터 FePt 나노입자를 구성하는 Fe와 Pt의 조성은 원자비로 50:50임을 확인하였다.

그림 2는 시차 열분석기(DSC)를 이용하여 입자의 ordering 온도를 조사한 결과이다. 분석결과, 분말의 열처리 과정에서, 두 개의 발열피크(A, B)가 관찰되었다. 350°C 부근에서 나타나는 피크(A)의 경우에는 Fe(acac)₂와 Pt(acac)₂의 acetylacetonate 그룹들이 분해되면서 나타나는 피크인 것으로 판단된다. 예를 들어 Pal 등¹⁰의 Fe(acac)₃ 분해과정에 대한 연구결과에 따르면, TG-DTA로 분석하였을 때, 온도증가에 따라 세 구간에서 무게 감소가 발생하는 것으로 알려져 있으며 마지막 그룹의 분해에 대한 온도는 360°C 부근인 것으로 나타났다. 따라서 세척과정 중, 나노분말에 존재하는 대부분의 acetylacetonate 그룹이 제거되지만, 잔류하는 그룹의 경우에는 700°C까지의 열처리과정 중, 300°C 이상의 온도범위에서 분해되는 것으로 판단된다. 또한, 520°C 부근에서 나타나는 발열 피크(B)는 ordered FCT 구조로의 상변태 피크임을 알 수 있다. 본 연구에서와 마찬가지로 환원/열분해 공정으로 FePt 나노입자를 제조한 기존의 연구결

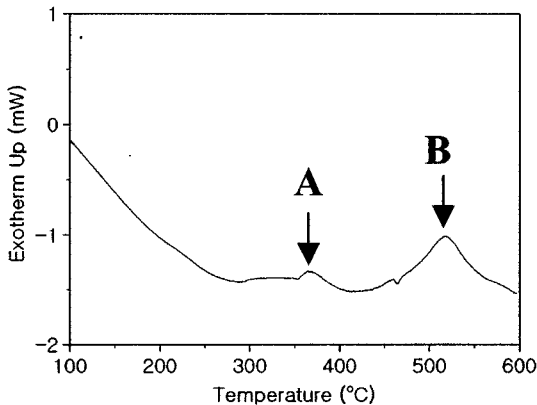


Fig. 2. DSC curve of synthesized FePt nanoparticles by chemical reduction at a heating rate of 10°C/min in Ar atmosphere.

과에서도 분말의 상변태 온도는 500°C 이상에서 나타났다^{6,9,11}. Disordered FCC 결정구조를 갖는 FePt 분말은 낮은 자기결정 이방성 에너지를 갖는다. 높은 자기결정 이방성 에너지를 갖는 FCT 결정구조를 얻기 위해서는 열처리를 반드시 수반 하게 된다³. 열처리 공정은 FePt 나노입자에 포함된 Fe와 Pt 원자가 장범위(long range) ordered FCT 구조로 재 정렬하게 되며, 초기 FePt 나노입자의 구조의 변화는 열처리 온도와 시간에 의존한다. 따라서 전술한 DSC 분석결과를 바탕으로, 본 연구에서는 FePt 나노분말의 완전한 ordered FCT 구조로의 상변태를 유도하기 위하여 550°C를 최적의 온도로 선택하여 열처리하였다.

그림 3에서는 DSC 분석결과를 바탕으로 550°C에서 열처리한, FePt 나노입자의 TEM의 미세구조와 SAD 패턴을 나타내었다. 그림 3(a)에서 나타난 것과 같이 FePt 나노입자는 건조단계에서 심한 응집현상이 나타났다. 이는 응집체를 이루는 FePt 나노입자가 열처리 과정중에 소결현상에 의하여 입자간의 목(neck)을 형성한 결과로 판단된다. 따라서 합성시 3 nm이던 FePt 나노입자의 평균입도는 약 10 nm로 증가하게 되었고, 입도분포도 열처리 이전에 균일한 입도분포를 유지하던 것과는 달리 3~10 nm 범위의 분

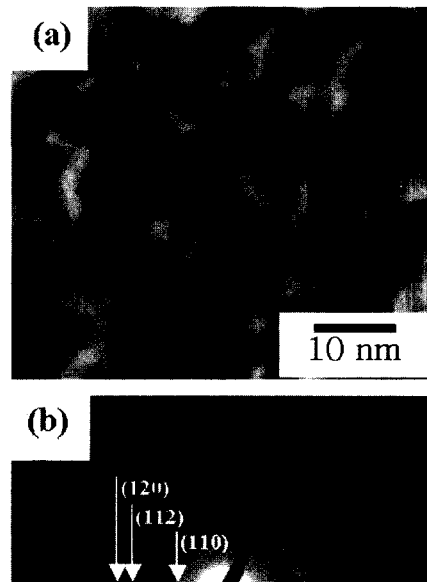


Fig. 3. Annealed FePt nanoparticles at 550°C at a heating rate of 10°C/min in Ar atmosphere; (a) TEM micrograph and (b) selection area diffraction (SAD) pattern.

포를 갖는 것을 알 수 있었다. Dai 등⁹⁾은 연구결과를 통하여 온도증가에 따른 실시간 TEM 분석시, 대부분의 FePt 나노입자는 목을 형성하며 조대화가 일어나게 되었음을 보고하였다. 따라서 입자의 성장과 응집을 억제하며 FePt 나노입자의 상변태를 유도하기 위한 방안으로서 열처리 온도, 시간 등의 인자들이 매우 중요한 공정변수임을 알 수 있었다. 또한 그림 3(b)의 SAD 패턴으로부터, ordered FCT 구조를 나타내는 전형적인 (110), (112) 그리고 (120)면에 대한 링패턴이 나타났음을 알 수 있었다. 따라서 환원/열분해 방법으로 제조된 기존의 FePt 나노입자와 마찬가지로 본 연구에서 제시된, 화학적 환원법으로 제조된 FePt 나노입자의 경우에도 열처리 과정을 통한 결정구조의 변화가 나타났음을 확인할 수 있었다.

그림 4는 열처리에 따른 FePt 분말의 결정구조 변화를 XRD를 이용하여 분석한 결과이다. 그림 4(a)에서와 같이 본 연구의 화학적 환원법에 의해 제조된 FePt 분말은 disordered FCC 결정구조를 갖고 있었다⁶⁾. 이후 열처리 과정을 통하여 FePt 나노입자는 그림 4(b)와 같이 disordered FCC 결정구조에서 ordered FCT 결정구조로 상변태가 일어났음을 알 수 있었다⁷⁾. Scherrer 식을 사용하여 FePt 나노 입자의 결정립 크기변화를 계산한 결과, 제조시 3.5 nm에서, 열처리 후 9 nm 까지 입도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 그림 3(a)의 TEM 관찰결과에서 측정된 입자의 평균입도와 일치하는 것으로 열처리에 따른 응집체의 형성과 초기입자의 소멸에 의한 평균입도

의 증가를 뒷받침해주는 결과임을 알 수 있다.

그림 5는 열처리 전과 열처리 후, FePt 분말의 자기적 특성을 VSM을 이용하여 측정된 결과이다. 측정결과, 열처리 이전의 disordered FCC구조를 갖는 FePt 분말은 연자성($H_c = 36$ Oe) 특성을 나타내었으며 열처리 후, 2 kOe의 높은 자성값을 갖는 것을 알 수 있었다. 그러나 열처리 후 FePt 나노분말의 자기이력곡선은 불완전하게 포화된 형태를 나타내고 있으므로, 더 넓은 범위에서 자화시킬 경우, 2 kOe 이상의 높은 보자력을 얻을 수 있으리라 판단된다. 이는 화학적 환원법을 통하여 제조된 FePt 나노분말이 고밀도 자기기록매체로의 적용 가능성을 나타내는 결과라 할 수 있다. 그러나 열처리 이전의 나노분말의 자기적 특성에 관하여 고려해볼 때, Sun 등⁶⁾의 결과에 의하면, 환원/열분해 공정으로 제조된 FePt 분말의 경우는 상온에서 초상자성($H_c = 0$ Oe)이 나타났다. 이에 대하여 본 연구의 결과($H_c = 36$ Oe)는, 합성된 FePt 나노분말이 응집체를 형성하기 때문에 초상자성 거동을 나타내지 못한 것이라 사료되며 이와 같은 초기분말의 특성은 열처리 이후의 FePt 나노분말의 자기적 특성에도 영향을 미칠 것으로 판단된다. 일반적으로, 결정립이 응집체를 형성하는 경우 자기적 특성을 결정하는 domain이 결정립보다는 응집체 크기에 의존하는 것으로 알려져 있다. 따라서 향후 자기기록 매체용 FePt 나노분말의 설계에 있어서 초기입자의 단분산 상태를 유지하는 것과 열처리 조건을 최적화 함으로써 분말의 자기적 특성을 제어

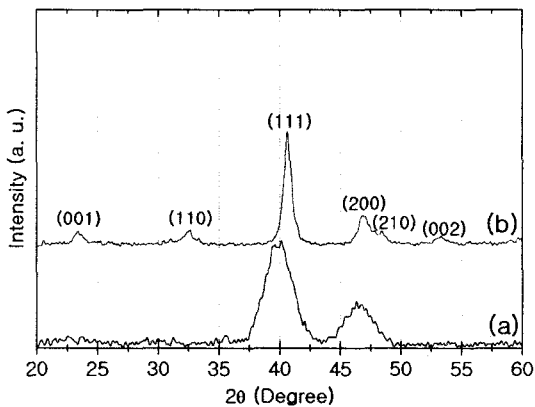


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of (a) synthesized FePt nanoparticles by chemical reduction and (b) FePt nanoparticles annealed at 550°C for 30 min.

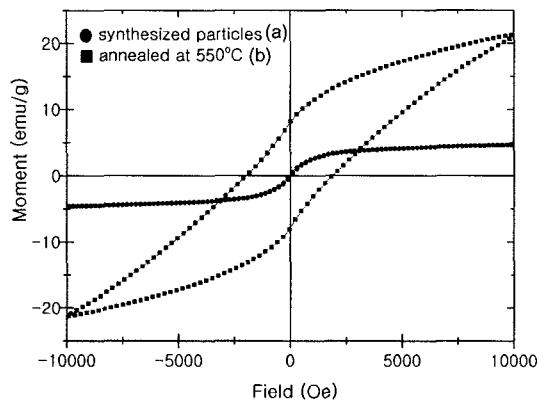


Fig. 5. Hysteresis loop of (a) synthesized FePt nanoparticles by chemical reduction and (b) annealed FePt nanoparticles at 550°C for 30 min in Ar atmosphere.

하는 방안이 마련되어야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 $\text{Fe}(\text{acac})_2$ 와 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 의 화학적 환원법을 이용하여 FePt 나노입자를 제조하였으며, 제조된 입자를 이용한 고밀도 자기 기록매체의 적용 가능성에 대하여 조사하였다. 여러 분석결과를 통하여 화학적 환원법을 통한 나노분말은 화학적 조성이 원자비 50 : 50으로 유지되었으며 열처리 후 FePt 나노분말의 결정크기는 XRD 분석결과 9 nm, 평균입도는 TEM 분석결과 약 10 nm를 나타내었다. 이는 유사한 구조를 갖는 전구체를 공정에 적용함으로써 화학적 환원법이 나노입자의 조성제어가 용이하고 기존공정의 열분해 과정이 생략된 경제적 공정임을 확인하는 결과임을 알 수 있었다. 또한, 열처리 후 FePt나노분말은 disordered FCC 결정구조에서 ordered FCT 결정구조로 상변태를 하였다. 이러한 구조의 변화는 자기적 성질에도 영향을 주는 것을 확인하였다. VSM을 이용한 자기적 특성 분석결과를 기초로 하였을 때, FePt 나노분말이 높은 보자력 값을 갖는 것으로 보아 자기기록매체에서 요구하는 특성을 만족시킬 수 있음을 확인하였다. 본 연구의 결과를 통하여 초기분말의 미세구조 제어와 열처리 조건의 최적화를 통한 자기적 특성의 향상을 위한 방안을 마련함으로써 향후 경제적이고도 효과적인 고밀도 자기기록 매체용 FePt 나노분말의 제조공정의 개발이 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 나노핵심기술개발 사업의 일환인 고기능성 나노분말소재 핵심기술 사업의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. D. Weller and A. Moser: IEEE Trans. Magn., **35** (1999) 4423.
2. D. Weller, A. Moser, L. Folks, M. E. Best, W. Lee, M. F. Toney, M. Schwickert, J. U. Thiele, and M. F. Doerner: IEEE Trans. Magn., **36** (2000) 10.
3. J. W. Harrell, S. Wang D. E. Nikles, and M. Chen: Appl. Phys. Lett., **79** (2001) 4393.
4. H. Zeng, S. Sun, T. S. Vedantam and J. P. Liu Z. R. Dai, and Z.-L. Wang: Appl. Phys. Lett., **80** (2002) 2583.
5. M. Ulmeanu, C. Antoniak, U. Wiedwald, M. Farle, Z. Frait, and S. Sun; Phys. Rev. B, **69** (2004) 054417.
6. S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser: Science, **287** (2000) 1989.
7. S. Sun, S. Anders, T. Thomson, J. E. E. Baglin, M. F. Toney, H. F. Hamann, C. B. Murray, and B. D. Terris: J. Phys. Chem. B, **107** (2003) 5419.
8. B. Jeyadevan, A. Hobo, K. Urakawa, C. N. Chinnasamy, K. Shinoda, and K. Tohji: J. Appl. Phys., **93** (2003) 7574.
9. Z. R. Dai, S. Sun, and Z. L. Wang: Nano Lett. **1** (2001) 443.
10. B. Pal and M. Sharon: Thin Solid Film, **379** (2000) 83.
11. S. Sun, E. E. Fullerton, D. Weller, C. B. Murray: IEEE Trans. Magn., **37** (2001) 2185.