

초미세 나노분말 $MnFe_2O_4$ 의 초상자성 성질 연구

이승화 · 이재광* · 채광표 · 권우현

건국대학교 자연과학대학 전자정보전공, 충북 380-701

김철성

국민대학교 자연과학대학 물리학과, 서울시 정릉동 861-1, 136-702

(2009년 4월 1일 받음, 2009년 4월 16일 최종수정본 받음, 2009년 4월 17일 게재확정)

졸-겔법을 이용하여 나노 입자 $MnFe_2O_4$ 를 제조하여 x-선 회절법(XRD) 및 주사전자현미경(SEM) 측정을 통하여 결정학적 특성 및 입자의 크기를 연구하였으며, 제조된 나노입자의 초상자성 성질을 Mössbauer 분광법, 진동시료 자화율 측정기(VSM)를 이용하여 연구하였다. XRD 및 SEM의 측정으로부터 열처리 온도가 250 °C에서 순수한 큐빅 스피넬 구조를 가지며, 이 때 열처리 한 시료의 평균입자 크기는 17 nm 임을 알 수 있었다. Mössbauer 분광실험으로 250 °C에서 열처리한 입자가 상온에서 초상자성의 특성을 가지고 있음을 알 수 있었으며, 4.2 K에서의 초미세자기장은 $H_{hf}(B\text{-자리}) = 508$, $H_{hf}(A\text{-자리}) = 475$ kOe, 이성질체 이동값은 0.35(B-자리), 0.33 mm/s(A-자리)로 분석되었다. 상온에서 초상자성 특성을 갖는 $MnFe_2O_4$ 의 차단온도 T_B 는 120 K로 결정하였으며, 자기이방성상수 $K = 4.9 \times 10^5$ erg/cm³의 값을 얻었다. 그러나 400 °C 이상에서 열처리한 경우는 준강자성의 특징을 나타냈다.

주제어 : 초상자성, Mössbauer 분광기, $MnFe_2O_4$, 졸-겔법

I. 서 론

최근의 나노-바이오 기술(Nano-Bio-Technology) 연구는 질병에 대한 진단법 개발과 치료법 개발을 두 개의 큰 축으로 하여, 기초물성 연구 및 응용성을 함께 고려한 연구로 진행되고 있다[1, 2]. 이들 중에서 약물전달시스템과 온열치료는 자성 나노입자(magnetic nanoparticles)를 이용한 연구개발 분야로, 의학적 응용성 연구와 함께 수 나노미터 크기를 갖는 자성입자의 자기적 특성 변화에 관한 기초연구가 동시에 이루어져야 하는 분야로써 각광을 받고 있다[3, 4]. 특히, 초상자성을 띠는 나노 입자들은 국부적으로 암세포에만 열이 발생하여 암세포를 죽이는 온열치료, 약물전달체계, 핵자기공명 영상장치의 조영제 등과 같은 바이오 의약품에 응용이 가능하다[5, 6]. 초상자성 나노 입자에 대하여 순수한 금속인 Fe, Co, Ni 등의 많은 연구가 이루어지고 있으나 나노 입자 크기의 제작에 제한이 있으며, 화학적으로도 불안정한 단점을 가지고 있다[7]. 그러나 스피넬 페라이트는 화학적으로 안정되어있으며 가격이 저렴한 장점을 가지고 있어 최근 들어 국내 외적으로 많은 연구들이 진행되고 있으며, 일부 스피넬 계통의 Fe_2O_3 , $CoFe_2O_4$, Fe_3O_4 등의 초상자성에 관한 연구가 보고되고 있으나[8-10], 나노 분말 $MnFe_2O_4$ 에 대한 초상자성특성에 대한 연구는 미비한 상태이다. 이에 본 연구는 시료제

조시 합성된 재료의 균질도를 높일 수 있고, 제조 온도가 낮아 나노 크기의 초미세 분말의 합성이 가능하고 열처리 온도에 따라 입자 크기를 조절할 수 있는 장점을 가지고 있어 근래에 각광을 받고 있는 졸-겔법을 이용하여 초상자성 $MnFe_2O_4$ 나노 분말을 합성하여 XRD, SEM, Mössbauer 분광기 및 VSM으로 입자의 크기 및 자기적 특성을 연구하고자 한다.

II. 실험 방법

초미세 나노분말 $MnFe_2O_4$ 의 합성은 졸-겔법으로 이루어졌으며 출발 원료로서는 순도99.99%의 $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ 와 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 를 적정 당량 비로 물과 2-methoxyethanol(2-MOE)을 용매로 하여 30분간 희석하여, 70 °C의 온도에서 12 시간 반응시킨 후, 100 °C에서 24시간 동안 물과 2-MOE를 제거함으로써 건조된 분말을 제조하였다. 건조된 분말을 초미세 나노분말이 제작 가능한 적정온도에서 질소 분위기에서 각각 3시간 동안 소결하여 스피넬 페라이트 분말을 얻었다. 시료의 결정구조를 확인하기 위해 $CuK\alpha$ 선을 사용하는 Philips XRD를 이용하였다. 또한, 초미세 나노 분말의 입자크기 및 균일도를 확인하기 위하여 JSM-6700F 사의 SEM으로 측정하였다. Mössbauer 스펙트럼은 전기역학적 등가속도형[11] Mössbauer 분광기로 취하였으며, γ 선원은 Dupont 사의 Rh 금속에 들어있는 실온상태의 30 mCi의 ⁵⁷Co 단일 선을 사용

*Tel: (043) 840-3624, E-mail: jglee01@kku.ac.kr

하였다. 시료의 양은 40 mg으로 하였고 시료의 균일한 두께를 위해 직경이 1인치이고 두께가 0.005인치의 Be 판을 양면에 막아서 사용하였다. 저온실험을 위해서 APD CS-202 dispex 장치와 DMX-20 Mössbauer vacuum shroud를 사용하였고, 시료의 열 전달을 위해 냉매로 He 가스를 순환시켰으며 1 psi 압력을 유지하도록 하였다. 온도측정은 온도조절기(Lake Shore사 DRC-91C형)를 이용하여 온도 오차 ± 0.05 K의 정밀도와 10^{-6} torr 이상의 진공도를 유지하였다. VSM은 Lake Shore 7300을 이용하여 상온에서 6 kOe 외부자기장을 가하여 자기모멘트를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

열처리온도에 따른 $MnFe_2O_4$ 분말에 대해 상온에서 측정한 XRD 측정결과가 Fig. 1에 나타나 있다. Fig. 1의 실험 결과에서처럼 200 °C에서 열처리한 분말의 x-선 회절도에서는 스피넬 구조를 나타내는 peak이 관찰되지 않았으나, 열처리 온도 250 °C에서는 순수한 스피넬 구조의 peak 을 관찰할 수 있었다. 관찰된 peak의 선폭은 고온소결에 의한 세라믹스 제조법에 의한 페라이트의 XRD peak의 선폭보다 훨씬 크게

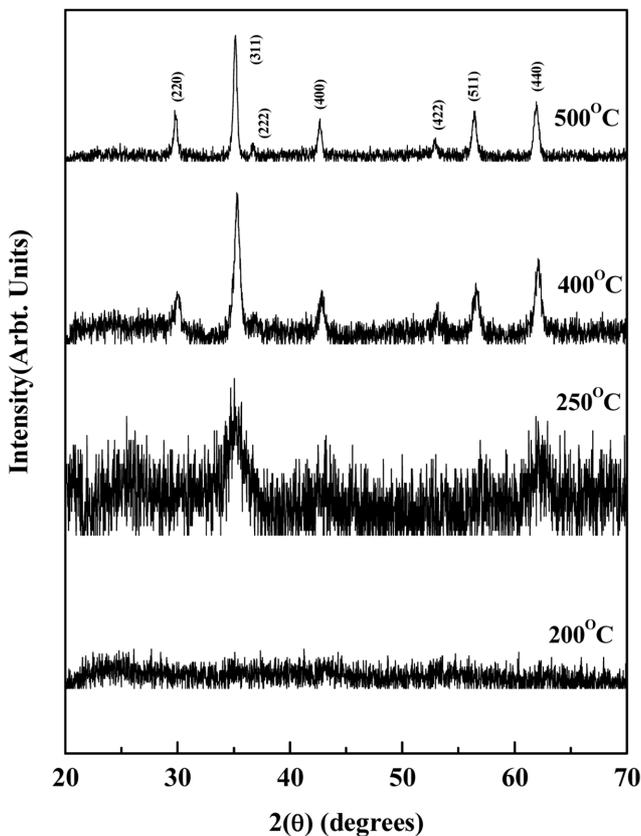


Fig. 1. Changes in the x-ray diffraction of $MnFe_2O_4$ powder at various annealing temperatures.

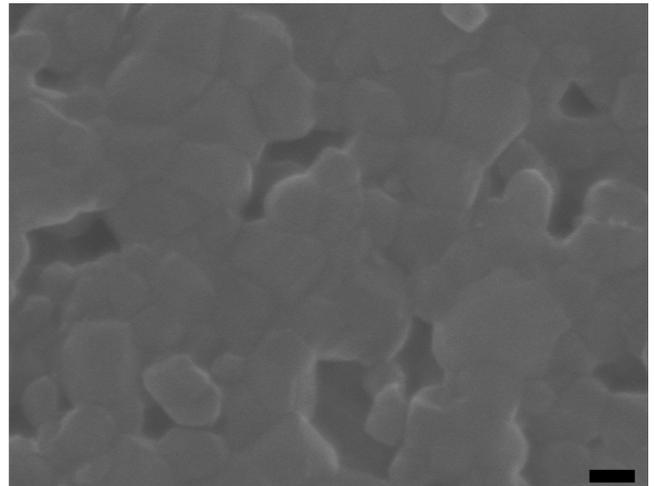


Fig. 2. SEM micrograph of $MnFe_2O_4$ nanoparticle annealed at 250 °C. The marked length is 40 nm.

나타났으며, 이는 고온에서 열처리한 시료보다 입자의 크기가 상대적으로 매우 작음을 예측할 수 있다. 이는 고온에서 열처리한 $MnFe_2O_4$ 보다 입자의 크기가 상대적으로 매우 작음을 예측할 수 있으며, Fig. 2의 X-선 회절도로부터 Scherrer 공식[12]을 이용하여 $MnFe_2O_4$ 평균 입자크기를 구한 결과 17 nm의 크기를 나타내었으며, 이는 SEM의 측정결과와 잘 일치하였다.

최근 초상자성의 특성연구에 Mössbauer 분광실험이 활발하게 연구되고 있다.

Néel 이론에 따르면 [13] 초상자성의 완화시간(reaxation time) 완화시간 τ 는

$$\tau = \tau_0 \exp(KV/k_B T). \tag{1}$$

여기서 τ_0 는 완화시간상수($\tau_0 \approx 10^{-10}$ s)[14], K 는 자기이방성 상수, V 는 나노입자의 체적, k_B 는 볼츠만상수, T 는 온도를 의미한다. Mössbauer 스펙트럼의 공명흡수선은 τ 가 세차주기에 해당되는 10^{-8} s 보다 훨씬 빠르면 doublet 으로 나타나고 τ 가 10^{-8} s 보다 훨씬 느리면 날카로운 sextet으로 나타나게 된다. 또한 Mössbauer 스펙트럼의 공명흡수선의 면적비 $R(T)$ 는 다음과 같으며

$$R(T) = [M - D(T)]/D(T). \tag{2}$$

여기서 M 은 공명흡수선의 전체면적, $[M - D(T)]$ 는 sextet의 면적, $D(T)$ 는 doublet에 대한 공명흡수선의 면적을 나타낸다. Mössbauer 스펙트럼의 면적비가 $R(T) = 1$ 즉, doublet의 면적이 전체 면적의 50%가 되는 온도를 완화시간 $\tau_s = 10^{-8}$ s 일 때 차단온도(blocking temperature) T_B 로 정의된다. 즉, 차단온도 이상이면 초상자성의 특성을 나타낸다고 할 수 있

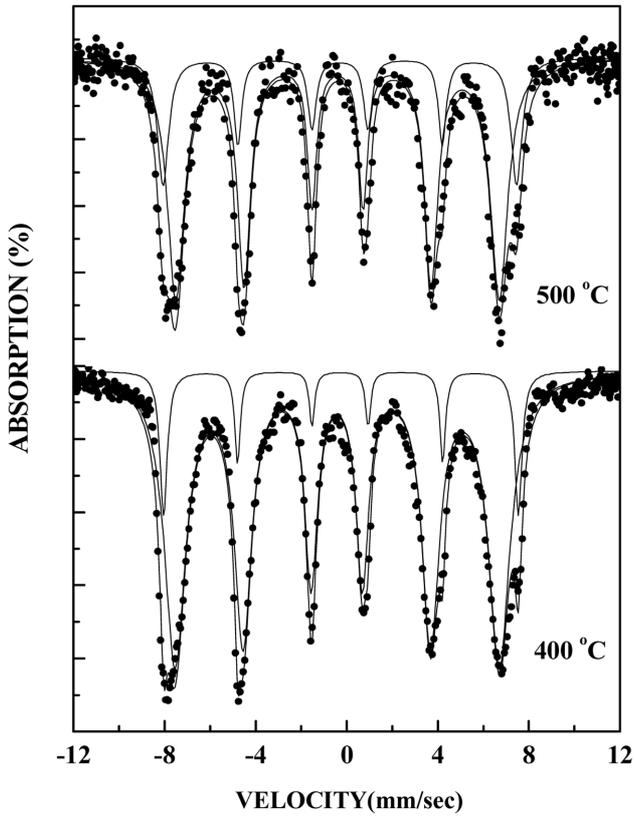


Fig. 3. Mössbauer spectra of MnFe₂O₄ annealed at 400, 500 °C measured at room temperature.

으며 이러한 특성을 연구하기 위하여 MnFe₂O₄의 열처리 온도에 따라 Mössbauer 분광 실험을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 3, 4에 나타내었고, 이에 따른 분석 결과를 Table I에 정리하였다. Fig. 3에서처럼 상온에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼은 400 °C 이상에서 열처리한 시료의 스펙트럼은 준강자성체 스핀넬 페라이트에서 나타나는 A와 B 자리에 의한 공명흡수선으로 구성되어 있다. 그러나 Fig. 4에서처럼 250 °C에서 열처리한 시료의 경우의 Mössbauer 스펙트럼은 1개의 doublet으로 나타났다.

250 °C에서 열처리한 시료가 초상자성 특성을 나타내는지 확인하기 위하여 MnFe₂O₄의 온도 변화에 따른 미시적인 자기적 성질을 4.2 K에서 295 K까지 온도를 달리하여 Mössbauer 분광 실험을 수행하였으며, 측정된 결과를 Fig. 4에 표시하였다.

4.2 K에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼 결과는 전형적인 준강자성체의 스핀넬 페라이트의 스펙트럼으로 A(tetrahedral), B(octahedral) 자리에 의한 두 세트로 구성된 sextet의 공명흡수선을 이루고 있음을 알 수 있었다. 그러나 측정온도가 증가됨에 따라 Fig. 4에서처럼 sextet의 면적은 감소하고 doublet의 공명흡수선의 면적은 증가하였으며, 측정온도가 190 K에서는 sextet 공명흡수선은 나타나지 않고 중앙에

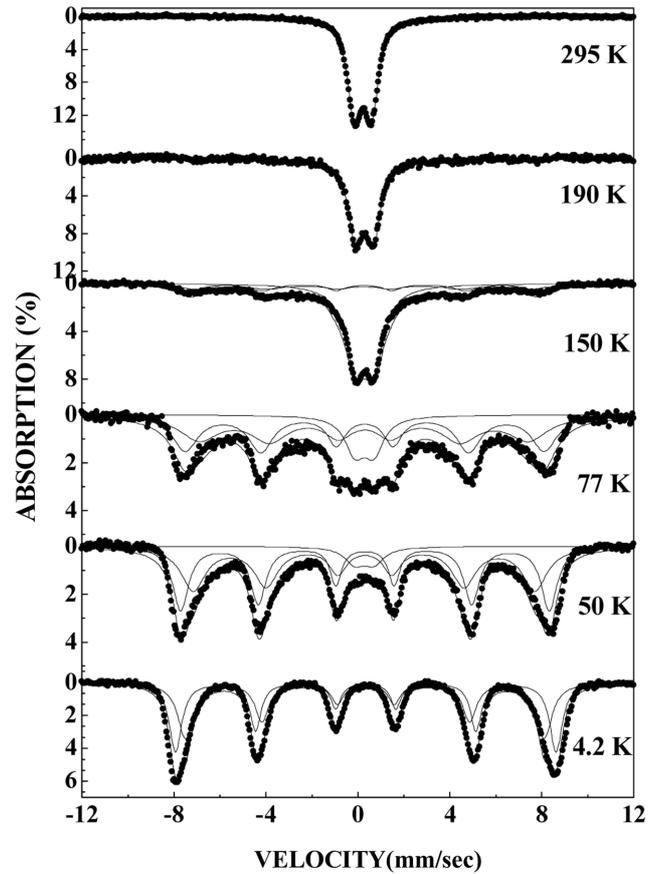


Fig. 4. Mössbauer spectra of MnFe₂O₄ annealed at 250 °C measured at various temperature.

Table I. Analyzed results of Mössbauer spectra for MnFe₂O₄ nanoparticle annealed at 250 °C. H_{hf} is the magnetic hyperfine field, E_Q the quadrupole splitting, δ the isomer shift relative to metallic iron at room temperature in unit of mm/s.

T (K)	Magnetism	H_{hf} (kOe)		E_Q (mm/s)		δ (mm/s)	
		B	A	B	A	B	A
4.2	Ferrimagnetic	508	475	0.00	0.00	0.35	0.33
50	Ferrimagnetic	499	462	0.00	-0.02	0.31	0.29
295	Superparamagnetic	-	-	0.52	0.90	0.23	0.21
		± 1	± 1	± 0.01	± 0.01	± 0.01	± 0.01

doublet의 공명흡수선만 나타났으며, 상온에서 측정된 공명흡수선도 doublet의 공명흡수선만 나타났다. 이러한 결과는 4.2 K에서 준강자성체로 나타나다가 온도가 증가됨에 따라 초상자성의 특성을 가진다고 설명할 수 있다. 4.2 K에서 A, B 자리의 초미세 자기장값은 $H_{hf}(B) = 508$ kOe, $H_{hf}(A) = 475$ kOe로 나타났으며, 이성질체 이동값은 $\alpha_B = 0.35$ mm/s, $\alpha_A = 0.33$ mm/s로 이 값은 A, B 자리 모두 Fe³⁺에 해당된다[14].

Mössbauer 스펙트럼으로부터 측정된 sextet과 doublet의 면

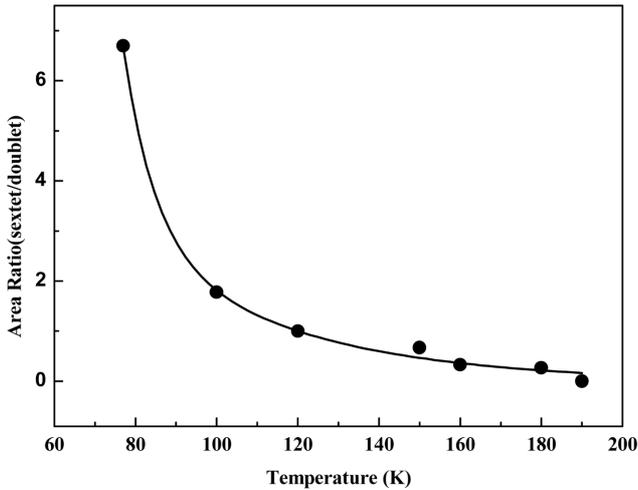


Fig. 5. Temperature dependence of the area ratio (sextet/doublet).

적 비를 Fig. 5에 나타내었으며, Fig. 5으로부터 차단온도 $T_B = 120$ K로 결정하였다. (1)식은 차단온도 T_B 로 표시하면 다음의 식으로 표시할 수 있다.

$$T_B = KV/[k_B \ln(\tau_s/\tau_0)] \quad (3)$$

입자의 평균크기가 17 nm인 $MnFe_2O_4$ 인 경우 Mössbauer 스펙트럼으로부터 측정된 T_B 를 식(3)에 대입하여 자기이방성 상수를 구하였으며, 그 결과 자기이방성상수 $K = 4.9 \times 10^5$ erg/cm³의 값을 얻을 수 있었다. 초미세입자가 단자구(single domain)보다 작으면 초상자성의 특성을 가지게 되며 초상자성을 갖기 위한 대표적 특성은 거시적 자성 측정인 경우, 측정온도가 감소함에 따라 잔류자화(M_r)와 보자력(H_c)이 0인 초상자성의 특성이 나타난다. 열처리 온도따른 초상자성 특성을 확인하기 위하여 VSM을 이용하여 상온에서 외부자기장을

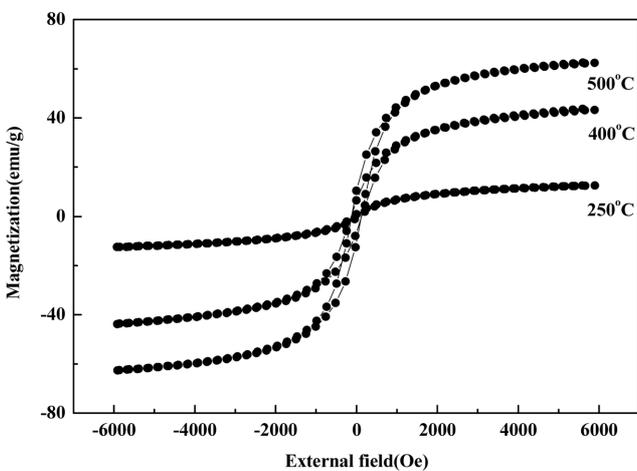


Fig. 6. Magnetization vs applied magnetic field curve of the $MnFe_2O_4$ annealed at 300, 400, 500 °C.

6 kOe 가하여 자기이력곡선을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 자기이력곡선 측정결과 400 °C 이상에서 열처리한 입자인 경우 자기이력 특성이 나타났으나, 250 °C에서 열처리한 분말인 경우 초상자성의 특징을 나타낼 수 있었다. 이러한 결과는 Mössbauer 분광 실험 결과와 잘 부합됨을 알 수 있었다.

IV. 결 론

졸-겔법을 이용하여 $MnFe_2O_4$ 입자를 제조한 후 입자의 크기 및 자기적 성질을 XRD, SEM과 Mössbauer 분광 법, VSM을 이용하여 연구한 결과, 평균입자 크기가 17 nm인 균일한 상 입을 알 수 있었다. Mössbauer 분광실험 및 VSM 측정으로부터 250 °C에서 열처리한 입자가 상온에서 초상자성의 특성을 가지고 있음을 알 수 있었으며, 4.2 K에서 A, B 자리의 초미세자기장값 및 이성질체 이동값으로부터 A, B 자리 모두 Fe^{3+} 임을 알 수 있었다. Mössbauer 분광실험 결과 초상자성의 특성을 잃어버리는 차단온도 T_B 는 120 K로 결정하였고, 이때 자기이방성상수 $K = 4.9 \times 10^5$ erg/cm³의 값을 얻었다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 건국대학교 학술진흥연구비 지원에 의한 논문임.

참고문헌

- [1] S. H. Im, T. Herricks, Y. T. Lee, and Y. Xia, Chem. Phys. Lett., **401**, 19 (2005).
- [2] Y. Qiang, J. Antony, M. G. Marino, and S. Pendyala, IEEE Trans. Mag., **40**, 3538 (2004).
- [3] S. W. Hyun, T. Kouh, S. J. Kim, and C. S. Kim, J. Appl. Phys., **105**, 07A506-1 (2009).
- [4] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, and J. Nogue's, Nature, **423**, 19 (2003).
- [5] M. Ghosh, G. Lawes, A. Gayen, G. N. Subbanna, W. M. Reiff, M. A. Subramanian, A. P. Ramirez, J. P. Zhang, and R. Seshadri, Chem. Mater., **16**, 118 (2004).
- [6] S. W. Lee, K. J. Woo, and C. S. Kim, J. of Magnetism, **9**, 83 (2005).
- [7] Qi Chen and Z. J. Zhang, Appl. Phys. Lett., **73**, 3156 (1998).
- [8] S. Y. An, I. B. Shim, and C. S. Kim, J. Appl. Phys., **97**, 10Q909 (2005).
- [9] S. Roy and J. Ghose, J. Appl. Phys., **87**, 6226 (2000).
- [10] S. R. Ahmed, S. B. Ogale, G. C. Papaefthymiou, R. Ramesh, and P. Kofinas, Appl. Phys. Lett., **80**, 1616 (2002).

[11] Y. P. Fu and C. H. Lin, *J. Magn. Magn. Mater.*, **251**, 74 (2002).

[13] L. Néel, *Ann. Geophys.*, **5**, 99 (1949).

[12] H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedure*, seconded, Wiley, New York (1974).

[14] Q. Chen, Adam J. Rondinone, Bryan C. Chakoumakos, and Z. John Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.*, **194**, 1 (1999).

Superparamagnetic Properties of MnFe_2O_4 Nanoparticles

Seung Wha Lee, Jae-Gwang Lee*, Kwang Pyo Chae, and Woo Hyun Kwon

Department of Applied Physics, Konkuk University, Chungju 380-701, Korea

Chul Sung Kim

Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received 1 April 2009, Received in final form 16 April 2009, Accepted 17 April 2009)

MnFe_2O_4 nanoparticles have been prepared by a sol-gel method. The structural and magnetic properties have been investigated by XRD, SEM, and Mössbauer spectroscopy, VSM. MnFe_2O_4 powder that was annealed at 250 °C has spinel structure and behaved superparamagnetically at room temperature. MnFe_2O_4 annealed at 400 and 500 °C has a typical spinel structure and is ferrimagnetic in nature. The estimated size of superparamagnetic MnFe_2O_4 nanoparticle is around 17 nm. The hyperfine fields of the *A* and *B* patterns at 4.2 K were found to be 508 and 475 kOe, respectively. The blocking temperature (T_B) of superparamagnetic MnFe_2O_4 nanoparticle is about 120 K. The magnetic anisotropy constant and relaxation time constant of MnFe_2O_4 nanoparticle were calculated to be 4.9×10^5 ergs/cm³.

Keywords : superparamagnetic, Mössbauer spectroscopy, MnFe_2O_4 , sol-gel method.