

초미세 나노분말 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 초상자성 특성연구

이승화 · 이재광* · 채광표

전국대학교 자연과학대학 전자정보전공, 충북 충주시 단월동 322, 380-701

안성용

삼성전기 LCR 사업부, 경기 수원시 영통구 매탄3동 314, 443-743

(2010년 9월 9일 받음, 2010년 10월 18일 최종수정본 받음, 2010년 10월 18일 게재확정)

Sol-gel 법을 이용하여 초상자성 나노 입자 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 제조하였다. 입자의 크기 및 자기적 성질을 x-선 회절법(XRD), Mössbauer 분광법, 진동시료 자화율 측정기(VSM)를 이용하여 연구하였다. x-선 회절 실험결과 150 이상에서 열처리한 입자는 순수한 cubic spinel 구조를 가지며, 150 °C에서 열처리한 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 평균입자 크기는 7 nm로다. Mössbauer 분광실험으로 150 °C에서 열처리한 입자는 상온에서 초상자성의 특성을 가지고 있음을 알 수 있었으며 초상자성의 특성을 잃어버리는 차단온도 T_B 는 183 °C로 결정하였으며, 또한 자기이방성상수 $K = 1.6 \times 10^6 \text{erg/cm}^3$ 의 값을 얻었다. 150 °C에서 열처리한 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 VSM 측정 결과로부터 150 °C에서 열처리한 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 경우 상온에서 초상자성의 특성을 확인 할 수 있었다.

주제어 : 초상자성, 나노입자, Mössbauer 분광기, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

I. 서 론

나노 기술은 원자 혹은 분자단위의 조작을 통해 재료의 특성을 변화 또는 향상시키고 재료 자체를 나노 수준으로 제어해서 완전히 새로운 물성을 가지는 신소재를 창출하는 것이다. 우수한 특성을 갖는 나노 재료를 합성하고 크기나 배열, 구조체의 형상이 나노 수준으로 제어된 재료의 제조, 물성의 제어 등이 자유자재로 이루어져 신개념의 재료가 구현된다면 나노 기술은 그 자체의 응용뿐만 아니라 환경, 의학, 바이오, IT 기술 등 다른 핵심 기술 연구의 기반 기술로서 매우 중요하다. 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 연구가 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 열을 발생시켜 암세포를 죽이는 온열치료, 약물전달체계, 핵자기공명 영상장치의 조영제 등과 같은 바이오 의약품에 응용이 가능하다[5, 6]. 특히 spinel 페라이트는 화학적으로 안정 되어 있으며 가격이 저렴한 장점을 가지고 있어 최근 들어 국내 외적으로 많은 연구들이 진행되고 있다[7-9].

이에 본 연구는 용액 제조 시 분자단위까지 혼합이 가능하며 합성된 재료의 균질도가 높고 제조온도가 낮아 나노 크기의 초미세 분말의 합성이 가능하고 열처리 온도에 따라 입자 크기를 조절할 수 있는 장점을 가지고 있어 근래에 각광을 받고 있는 sol-gel법을 이용하여 초상자성 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노 분말을 합성하고 x-선 회절기(XRD), Mössbauer 분광기 및 진동시료 자화율 측정기(VSM)로 입자의 크기 및 초상자성 특성을 연구 하고자 한다.

II. 실험방법

초미세 나노분말 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 합성은 sol-gel법으로 이루어졌으며 출발 원료로서는 순도 99.99%의 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였으며, ethanol과 acetic acid 및 증류수를 6 : 1 : 1 비율로 한 혼합 용매를 사용하여 50 °C에서 12시간 반응 시킨 후, 100 °C에서 72시간 동안 건조된 분말을 제조하였다. 건조된 분말을 $\text{Ar}/\text{H}_2(5\%)$ 분위기에서 150, 200 °C에서 각각 3시간 동안 열처리하여 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 초미세 나노 분말을 얻었다. 시료의 결정구조를 확인하기 위해 $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용하는 Philips x-선 회절기를 이용 하였다. 시료진동형 자화율측정기(VSM)는 Lake Shore 7300을 이용하여 -223 및 27 °C에서 외부자기장을 10 kOe 인가하여 잔류자화 및 자기모멘트를 측정하였다. 또한 Mössbauer 스펙트럼은 전통적인 전기역학적 등가속도형[10] 분광계를 이용하여 -261 °C에서 상온까지의 온도영역에서 측정하였으며, 이때 γ 선원은 Dupont 회사제품의 Rh 금속에 들어있는 실온상태의 30 mCi의 ^{57}Co 단일선원

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

을 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

Ar/H₂(5%) 분위기에서 150, 200 °C에서 열처리한 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 분말에 대해 상온에서 측정된 XRD 측정결과를 Fig. 1에 나타냈다.

Fig. 1(a)는 열처리 온도 150 °C로 합성한 분말의 XRD 실험 결과로 다른 구조의 형상 없이 순수한 spinel 페라이트 구조가 형성되었으나, (311) 면의 peak 만이 관측되고 있다. 이것은 sol-gel 법을 이용하여 저온 합성 시 나타나는 전형적 현상으로 합성 입자의 크기가 매우 작은 경우에 나타난다. Fig. 1(b)는 200 °C에서 열처리한 분말의 XRD 실험 결과로 열처리한 입자가 전형적인 spinel 페라이트 구조를 가짐을 알 수 있다. 관찰된 peak의 선폭은 고온 소결에 의한 세라믹 제조법에 의한 페라이트의 XRD peak의 선폭보다 훨씬 크게 나타났으며, 이는 고온에서 열처리한 시료보다 입자의 크기가 매우 작음을 예측할 수 있다. Fig. 1의 x-선 회절 peak로부터 Scherrer 공식 [11]을 이용하여 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 평균 입자의 크기를 구한 결과 150, 200 °C에서 각각, 7 및 13 nm의 크기를 나타내었다.

7 및 13 nm의 크기를 갖는 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 미시적 자성을 연구하기 위하여 상온에서 Mössbauer 분광실험을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서처럼 13 nm의 크기를 갖는 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 Mössbauer 스펙트럼의 경우는 준강자성체 스피넬 페라이트에서 나타나는 A(tetrahedral)와 B

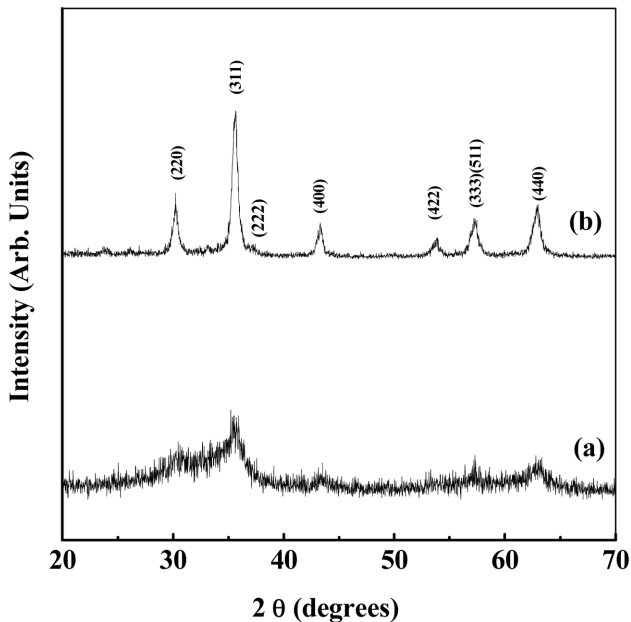


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ samples annealed at (a) 150 °C, (b) 200 °C.

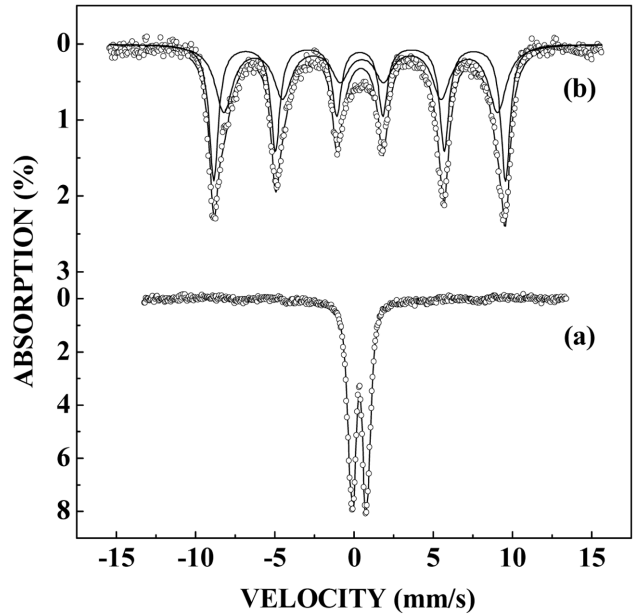


Fig. 2. The Mössbauer spectra of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ samples annealed at (a) 150 °C, (b) 200 °C measured at room temperature.

(octahedral) 자리에 의한 두 세트로 구성된 sextet의 공명흡수선이 나타났으나 7 nm의 크기를 갖는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 Mössbauer 스펙트럼의 경우는 1개의 doublet으로 나타났다. 1개의 doublet으로 나타난 7 nm의 크기를 갖는 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 초상자성의 특성을 가지고 있는 지 확인하기 위하여 -261 °C에서부터 상온까지 온도를 올려가며 Mössbauer 스펙트럼을 측정하였으며, 그 결과를 Figs. 3(a)와 3(b)에 나타내었고, 이에 따른 분석 결과를 Table I에 정리하였다.

초상자성의 특성연구는 γ -선 공명현상을 이용하여 특정 에너지의 미세한 변화를 측정할 수 있는 Mössbauer 분광실험으로 활발하게 연구되고 있다[12].

초상자성 이론에 따르면[13]

$$\tau = \tau_0 \exp(KV/k_B T) \quad (1)$$

로 나타내며, 여기서 τ 는 초상자성의 완화시간(relaxation time), τ_0 는 완화시간상수($\tau_0 \approx 10^{-10}$ s), K 는 자기이방성상수, V 는 나노입자의 체적, k_B 는 볼츠만상수, T 는 온도를 의미한다. Mössbauer 스펙트럼의 공명흡수선은 τ 가 Larmor precession time에 해당되는 10^{-8} s보다 훨씬 빠르면 single 또는 doublet으로 나타나고 τ 가 10^{-8} s보다 훨씬 느리면 날카로운 sextet으로 나타나게 된다. 또한 Mössbauer 스펙트럼의 공명흡수선의 면적비 $R(T)$ 는

$$R(T) = [M - D(T)]/D(T) \quad (2)$$

로 나타낼 수 있으며, 여기서 M 은 공명흡수선의 전체면적,

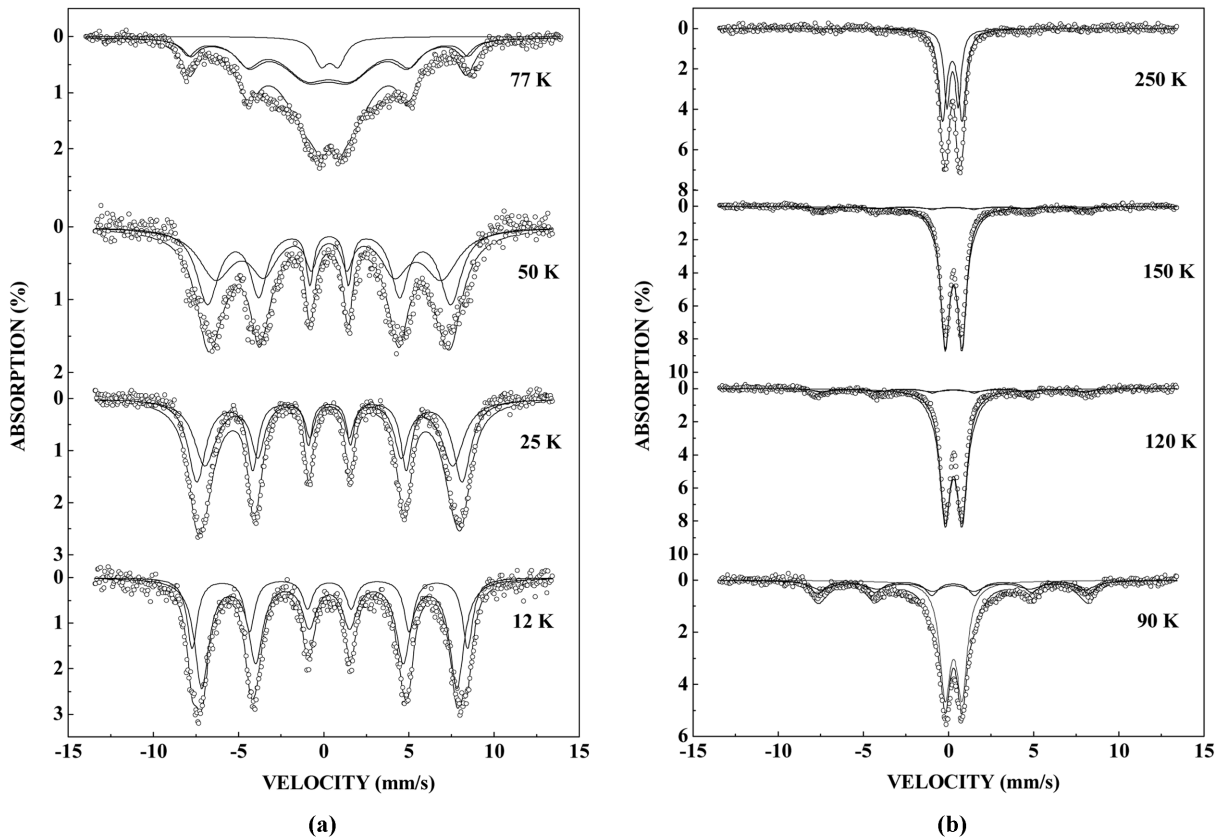


Fig. 3. (a) The Mössbauer spectra of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticle measured at low temperatures. (b) The Mössbauer spectra of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticle measured at high temperatures.

Table I. Mössbauer parameters for $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ samples annealed at 150 °C. H_{hf} is the magnetic hyperfine field in unit of kOe, E_Q the quadrupole splitting, and δ isomer shift relative to metallic iron at room temperature in unit of mm/s.

Temperature (°C)	Mössbauer parameters	Fitted spectrum			Magnetism
		Sextet		Doublet	
		B-site	A-site		
-261	H_{hf} (kOe) E_Q (mm/s) δ (mm/s)	503 0.00 0.35	485 0.00 0.33	-	Ferrimagnetic
22	H_{hf} (kOe) E_Q (mm/s) δ (mm/s)	- - -	- - -	0.69 0.34	Superparamagnetic

$[M - D(T)]$ 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 $t_s = 10^{-8}$ s일 때 차단온도(Blocking temperature) T_B 로 정의된다[14]. 즉, 차단온도이상이면 초상자성의 특성을 나타낸다고 할 수 있다. 12 K에서 295 K까지 온도를 달리하여 Mössbauer 분광실험을 측정한 결과 상온에서 sms doublet의

공명흡수선만이 나타났지만 측정 온도가 낮아짐에 따라 Fig. 3(a) 및 Fig. 3(b)에서 처럼 sextet의 면적은 증가하고 doublet의 공명흡수선의 면적은 감소하였으며, 측정온도가 -227 °C에서는 공명흡수선 중앙에 doublet의 공명흡수선이 나타나지 않았다. -265 °C에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼 결과는 전형적인 스피넬 페라이트의 스펙트럼과 같이 A(tetrahedral), B(octahedral) 자리에 의한 두 세트의 sextet의 공명흡수선을 이루고 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 상온에서의 초상자성의 특성을 보이는 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자가 온도가 낮아짐에 따라 초상자성의 특성이 준강자성체로 변하는 특성을 가진다고 설명할 수 있다. 12 K에서 A, B 자리의 초미세 자기장값은 $H_{hf}(B) = 503$ kOe, $H_{hf}(A) = 485$ kOe로 나타났으며, 이성질체 이동값은 $\delta_B = 0.35$, $\delta_A = 0.33$ mm/s로 이 값은 A, B 자리 모두 Fe^{3+} 에 해당된다[15]. Mössbauer 스펙트럼으로부터 측정된 sextet과 doublet의 면적비를 Fig. 4에 나타내었으며, Fig. 4로부터 차단온도 $T_B = -183$ °C로 결정하였다. (1)식을 차단온도(Blocking temperature) T_B 로 표시하면 다음의 식으로 표시할 수 있다[16].

$$T_B = KV / [k_b \ln(\tau_s / \tau_0)] \tag{3}$$

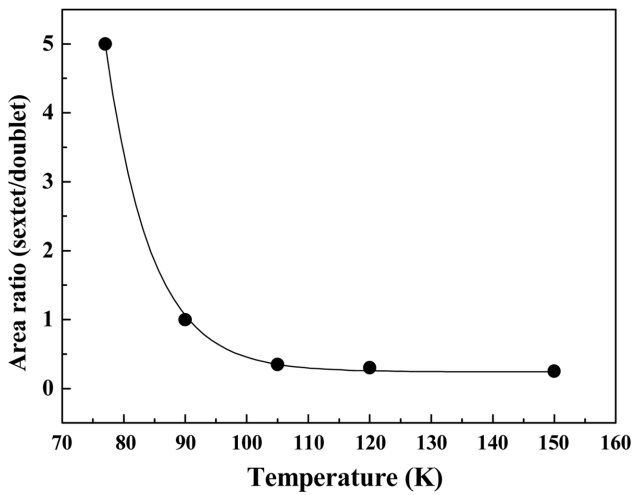


Fig. 4. Temperature dependence for the area ratio of the sextet to the doublet of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticle. The closed circles are the data collected by the Mössbauer spectrometer and the solid line is fitted by using an arbitrary exponential function.

입자의 평균크기가 7 nm인 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 인 경우 Mössbauer 스펙트럼으로부터 측정된 T_B 를 식(3)에 대입하여 자기이방성상수를 구하였으며, 그 결과 자기이방성상수 $K = 1.6 \times 10^6$ ergs/cm³의 값을 얻을 수 있었다.

열처리 온도에 따른 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 초상자성 특성을 확인하기 위하여 VSM을 이용하여 -227°C 및 상온에서 외부자기장을 10 kOe 가하여 자기이력곡선을 측정하였다. 거시적 자성 측정인 경우 초상자성을 갖기 위한 대표적 특성은 자기이력 현상이 없어져 잔류자화(M_r)와 보자력(H_c)이 0인 값으로 나타나야만 한다[17].

Fig. 5에서처럼 -227°C 에서 측정된 자기이력곡선은 M_r 와

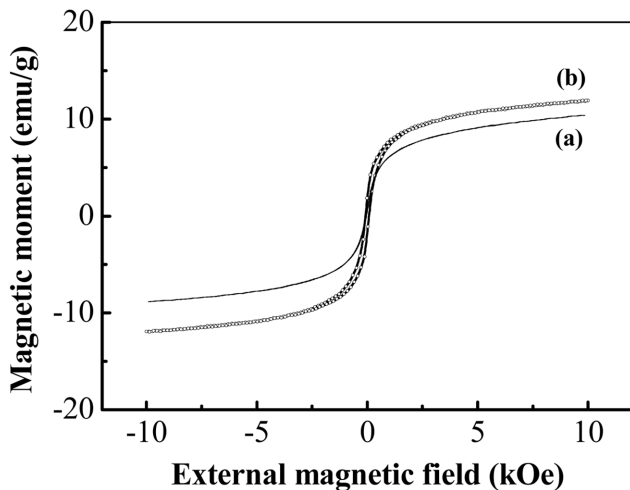


Fig. 5. Magnetization vs applied magnetic field curve of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ samples measured at (a) -223°C , (b) 27°C .

H_c 값이 0이 아닌 준강자성체의 특성이 나타났지만, 상온에서 측정된 자기이력곡선은 M_r 와 H_c 값이 0인 초상자성의 특성을 나타내었다. 이 결과는 Mössbauer 분광 실험에서 나타난 결과와 일치함을 알 수 있었다.

IV. 결 론

Sol-gel법을 이용하여 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자를 제조한 후 입자의 크기 및 자기적 성질을 x-선 회절법, Mössbauer 분광법과 VSM을 이용하여 연구하였다. X-선 회절 실험으로부터 150 및 200°C 에서 열처리한 입자가 순수한 cubic spinel 구조를 가지며, 평균입자 크기가 7 및 13 nm임을 알 수 있었다. Mössbauer 분광실험 및 VSM 측정으로부터 150°C 에서 열처리한 입자가 상온에서 초상자성의 특성을 가지고 있음을 알 수 있었으며, -261°C 에서 22°C 까지 Mössbauer 스펙트럼을 취한 결과 초상자성의 특성을 잃어버리는 차단온도 T_B 는 90 K로 결정하였다. 또한 자기이방성상수 $K = 1.6 \times 10^6$ erg/cm³의 값을 얻었다. 또한, 상온에서 이성질체 이동값이 $\delta_B = 0.35$, $\delta_A = 0.33$ mm/s로 A, B 자리 모두 Fe^{3+} 로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2010학년도 건국대학교의 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- [1] J. H. Lee, Y. M. Huh, Y. W. Jun, J. W. Seo, J. T. Jang, H. T. Song, E. J. Cho, H. G. Yoon, J. S. Suh, and J. W. Cheon, Nat. Med. **13**, 1467 (2007).
- [2] S. Vaidya, K. V. Ramanujachary, S. E. Lofland, and Ashok K. Ganguli, Cryst. Growth Des. **9**, 1677 (2009).
- [3] S. H. Im, T. Herricks, Y. T. Lee, and Y. Xia, Chem. Phys. Lett. **401**, 19 (2005).
- [4] Y. Qiang, J. Antony, M. G. Marino, and S. Pendyala, IEEE Trans. Magn. **40**, 3538 (2004).
- [5] S. W. Hyun, T. Kouh, S. J. Kim, and C. S. Kim, J. Appl. Phys. **105**, 07A506 (2009).
- [6] Hao Zeng, Jing Li, Z. L. Wang, J. P. Liu, and Shouheng Sun, Nano Lett. **4**, 187 (2004).
- [7] Z. Xu, Y. Hou, and S. Sun, J. Am. Chem. Soc. **129**, 8698 (2007).
- [8] X. Liu, Q. Hu, X. Zhang, Z. Fang, and Q. Wang, J. Phys. Chem. C **112**, 12729 (2008).
- [9] 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).
- [10] W. C. Kim, C. H. Rhee, H. J. Kim, S. J. Moon, and C. S. Kim,

- Appl. Phys. Lett. **96**, 242505 (2010).
- [11] H. P. klug and I. E. Alexander, *X-ray Diffraction Proceduer*, 2nd Ed. Wiley, New York (1974).
- [12] S. W. Lee, J. G. Lee, K. P. Chae, W. H. Kwon, and C. S. Kim, *J. Kor. Magn. Soc.* **19**, 57 (2009).
- [13] L. Néel, *Ann. Geophys.* **5**, 39 (1949).
- [14] A. J. Rondinone, A. C. S. Samia, and Z. J. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3624 (2000).
- [15] S. Y. An, I. B. Shim, and C. S. Kim, *J. Magn. Magn. Mater.* **290**, 1551 (2005).
- [16] B. K. Nath, P. K. Chakrabarti, S. Das, U. Kumar, P. K. Mukhopadhyay, and D. Das, *Eur. Phys. B* **39**, 417 (2004).
- [17] S. W. Lee and C. S. Kim, *J. Magnetism* **10**, 5 (2005).

Superparamagnetic Properties of γ -Fe₂O₃ Nanoparticles

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

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

Sung Yong An

LCR Division, Samsung Electro-Mechanics CO., Gyeonggi-Do 443-743, Korea

(Received 9 September 2010, Received in final form 18 October 2010, Accepted 18 October, 2010)

γ -Fe₂O₃ nanoparticles have been prepared by a sol-gel method. The structural and magnetic properties have been investigated by XRD, VSM and Mössbauer spectroscopy. γ -Fe₂O₃ powder annealed at 150 °C has a spinel structure and superparamagnetical behavior. The estimated size of superparamagnetic γ -Fe₂O₃ nanoparticle is around 7 nm. The hyperfine fields at -261 °C for the *A* and *B* patterns were found to be 503 and 485 kOe, respectively. The blocking temperature (*T_B*) of superparamagnetic γ -Fe₂O₃ nanoparticle is about -183 °C. The magnetic anisotropy constant of γ -Fe₂O₃ nanoparticle was calculated to be 1.6×10^6 ergs/cm³. γ -Fe₂O₃ nanoparticle annealed at 150 °C can be a candidate for biomedicine applications as magnetic carriers.

Keywords : superparamagnetic, Mössbauer spectroscopy, nano-particle, γ -Fe₂O₃