

## Study on Nucleation and Growth Process of Iron-Oxide Nanoparticles Using Ferromagnetic Resonance Technique

Dong Young Kim\* and Seok Soo Yoon

Department of Physics, Andong National University, Andong 36729, Korea

(Received 24 January 2019, Received in final form 16 February 2019, Accepted 19 February 2019)

The nucleation and growth processes of iron oxide nanoparticles were analyzed by ferromagnetic resonance (FMR) technique. The FMR signals were measured for aliquots samples sequentially taken from the reaction solution during thermal decomposition process. The  $\text{Fe(OL)}_3$  precursors produce the Fe-OL monomers at 200 °C, which is contributed to the nucleation of iron oxide nanoparticles. In initial growth stage, the iron oxide nanoparticles have  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  structure with positive anisotropy constant. As temperature increases over 260 °C, the antiferromagnetic FeO layer is formed on the surface of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles by Fe-OL monomer reduction. These nanoparticles are transformed from  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  structure with negative anisotropy constant during constant temperature stage of 300 °C.

**Keywords** : iron-oxide nanoparticles, superparamagnetic, ferromagnetic resonance, growth process

## 강자성 공명 방법을 이용한 산화철 나노입자의 생성과 성장 과정 연구

김동영\* · 윤석수

안동대학교 물리학과, 경북 안동시 경동로 1375, 36729

(2019년 1월 24일 받음, 2019년 2월 16일 최종수정본 받음, 2019년 2월 19일 게재확정)

본 연구에서는  $\text{Fe(OL)}_3$  전구체의 열분해 과정 동안 순차적으로 추출한 반응 원액의 강자성 공명 신호를 측정하여 산화철 나노입자의 생성과 성장 과정을 분석하였다.  $\text{Fe(OL)}_3$ 은 200 °C에서 Fe-OL 단량체로 분해되어 산화철 나노입자 생성을 시작하였으며, 초기 성장 과정에서는 양의 자기이방성 상수를 갖는  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  나노입자를 형성시켰다. Fe-OL 단량체가 감소하는 260 °C 이상에서는  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  표면에 반강자성 특성을 갖는 FeO가 형성되었으며, 300 °C의 고온 유지 과정에서는 음의 자기이방성 상수를 갖는  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노입자로 성장하였다.

**주제어** : 산화철 나노입자, 초상자성, 강자성 공명, 성장 과정

### I. 서 론

약물 전달매체(drug delivery), 자기 공명 영상(MRI) 또는 hyperthermia 등 생명 공학 분야뿐만 아니라, 차세대 고밀도 자기 저장 매체(HDD) 및 나노 복합소재 등 정보 기술 분야에 응용하기 위한 균일한 자성 나노입자 제조 방법에 대한 연구가 세계적으로 활발히 진행되고 있다. 고온 열분해법(thermal decomposition), 공침법(coprecipitation), 졸겔 반응법(sol-gel reaction), 전기화학법(electrochemical process), 음

향합성법(sonochemical method), 고온 분무법(hot injection) 등 다양한 방법이 활용되고 있다[1]. 국내에서는  $\text{Fe(OL)}_3$  전구체(precursor)를 끓는 온도가 다른 용매(solvent)에 섞어 2 nm에서 20 nm 크기의 균일한 산화철 나노입자를 고온 열분해법으로 제조 하였다[2,3]. 산화철 나노 입자의 결정 구조는 나노입자의 크기에 따라서  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 에서 점진적으로  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 로 변화하였음을 XMCD(x-ray magnetic circular dichroism spectroscopy) 실험을 통하여 확인하였다. 크기에 따른 산화철 나노입자의 구조 변화는 고온 열분해법에 의한 제조 과정 동안 발생하였으며, 나노입자의 생성과 성장 과정에서 구조 변화에 대한 분석이 필요하다. 산화철 나노입자의 성장 과정에서 입자의 크기 변화에 대한 연구들은 다수 진행되고 있으나

© The Korean Magnetics Society. All rights reserved.

\*Corresponding author: Tel: +82-54-820-5445,

Fax: +82-54-823-1628, e-mail: dykim@andong.ac.kr

[4,5], 산화철 나노입자의 구조 변화에 대한 연구는 미미하다 [4].

Fe(OL)<sub>3</sub> 전구체는 고온에서 Fe-OL 단량체로 분해되어 산화철 나노입자를 생성하며, Fe<sup>3+</sup> 이온이 high spin 상태를 갖는 Fe-OL 단량체는 초기 생성된 산화철 나노입자의 표면에 존재함을 전자 스핀 공명 신호로 증명하였다[6-8]. γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 구조를 갖는 산화철의 자기이방성 상수는 4.6 × 10<sup>4</sup> erg/cc[9]로 양의 값을 가지며, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 구조를 갖는 산화철의 자기이방성 상수는 -1.3 × 10<sup>5</sup> erg/cc[10,11]의 음의 값을 갖는다. 고온에서 Fe(OL)<sub>3</sub> 전구체의 열분해에 따른 Fe<sup>3+</sup> 이온의 스핀 상태 변화 및 산화철 나노입자의 성장에 따른 자기이방성 상수의 변화는 강자성 공명(ferromagnetic resonance, FMR) 측정 방법을 이용하여 분석이 가능하다.

본 연구에서는 Fe(OL)<sub>3</sub> 전구체를 사용하여 고온 열분해법에 의해 제조한 산화철 나노입자 합성 과정의 온도와 시간에 따라서 순차적으로 추출한 시료를 이용하여 나노입자의 생성과 성장 과정을 분석하였다. 나노입자의 크기 변화를 분석하기 위하여 TEM 사진을 촬영하였으며, 열분해에 따른 Fe<sup>3+</sup> 이온의 스핀 상태 및 산화철 나노입자의 성장에 따른 자기이방성 상수의 변화 특성을 분석하기 위하여 강자성 공명 신호를 측정하였다.

## II. 실험 방법

산화철 나노입자는 Fe-oleate complex인 Fe(OL)<sub>3</sub> 전구체를 사용하여 고온 열분해 방법으로 합성하였다. 용매(solvent)로는 끓는점이 Fe(OL)<sub>3</sub> 전구체의 열분해 온도인 180 °C보다 월등히 높은 Trioctylamine(TOA, bp = 356 °C)을 사용하였다. 200 ml three-neck 플라스크에 15 g의 TOA와 2 mmol(1.8 g)의 Fe(OL)<sub>3</sub>를 넣은 후 자성 회전체를 약 30분 동안 회전시켜 반응 용액이 고루 섞이도록 하였다. Three-neck 각각에는 반응 용액의 온도를 측정하기 위한 수은 온도계(온도 측정 범위 400 °C), 반응 용액을 추출하기 위한 주사기, 증발하는 용매를 응결시키기 위한 condenser를 장착하였다. 공기 분위기에서 온도 조절기를 이용하여 3.0 °C/min의 증가율로 T = 300 °C까지 온도를 증가시킨 후(온도 상승 구간 I), 300 °C에서 60분 동안 유지(온도 유지 구간 II)하였다. 온도의 상승(I)과 유지(II) 구간에서 Fig. 1에 보인 온도와 시간 각각에서 2.0 ml의 반응 용액을 순차적으로 추출하였다. 추출한 반응 용액의 1.0 ml는 나노 입자의 크기 분포 특성을 분석하기 위한 TEM 시편 제작에 사용하였으며, 나머지 1.0 ml는 강자성 공명(FMR) 신호 측정에 사용하였다. TEM 사진은 고분해능 TEM 장비를 이용하여(JEM-2010, JEOL사) 촬영하였으며, 강자성 공명 신호는 9.89 GHz의 주파수에서 작동하는 강자성

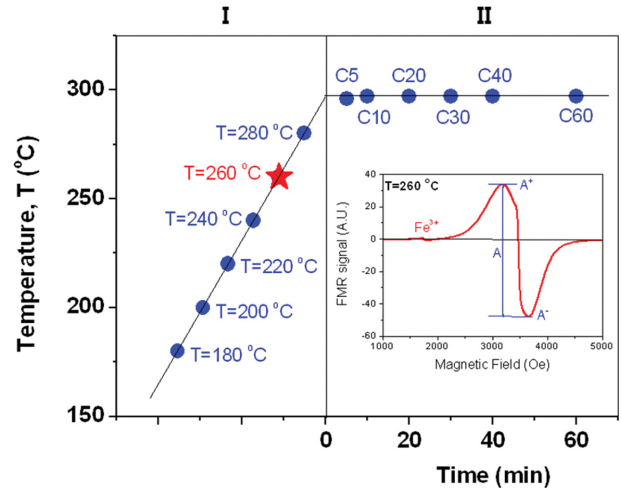


Fig. 1. (Color online) Temperature and time condition for the sample fabrication by thermal decomposition method. The circle marks indicate the temperature and time for aliquots samples. The insert figure shows the FMR signal for aliquots sample taken at T = 260 °C.

공명 측정 장치를 사용하여(Xepr, Bruker사) H = 0-6 kOe의 자기장 범위에서 측정하였다.

Fig. 1에 삽입한 그림은 T = 260 °C에서 추출한 반응 용액을 사용하여 자기장의 세기에 따라 측정한 FMR 신호를 보인 것이다. FMR 신호에서 H = 1740 Oe에서 작게 나타난 신호는 high spin 상태(S = 5/2)에 있는 Fe<sup>3+</sup> 이온에 의한 전자 스핀 공명 신호이며, H = 3470 Oe에서 크게 나타난 신호는 초상자성 나노입자에 의한 강자성 공명 신호이다. 강자성 공명 신호를 이용하여 나노입자의 자기이방성 특성을 분석하기 위하여 강자성 공명 신호의 최댓값을 A<sup>+</sup>로 공명 신호의 최솟값을 A<sup>-</sup>로 표시하였으며, 강자성 공명 신호의 크기를 A로 표시하였다. 나노입자의 자기이방성 특성을 분석하기 위하여 비대칭성 상수 k를 다음과 같이 정의하였다.

$$k = \frac{|A^+| - |A^-|}{A} \quad (1)$$

초상자성 나노입자에 의한 강자성 공명 신호는 자기이방성 상수가 양인 경우 |A<sup>+</sup>|는 |A<sup>-</sup>|보다 작아지며, 반대로 자기이방성 상수가 음인 경우 |A<sup>+</sup>|는 |A<sup>-</sup>|보다 커진다[12,13]. 따라서 강자성 공명 신호로부터 구한 k 값으로부터 자기이방성 상수의 크기 및 부호를 결정할 수 있다.

## III. 실험 결과 및 고찰

산화철 나노입자 제조 방법의 하나인 고온 열분해법에 사용되는 Fe(OL)<sub>3</sub> 전구체는 고온에서 결합에너지가 상대적으로 낮은 OL-chain 두 개가 먼저 분리되어 Fe-OL 단량체가 생

성되고, 단량체에 포함된 철 이온들이 산소와 결합하여 산화철 나노입자를 형성하는 것으로 알려져 있다[14]. Fe(OL)<sub>3</sub>에 대한 열유속 측정 결과에서 보인 200 °C 및 250 °C의 흡열 반응은 OL-chain이 각각 하나씩 분리되어 나노입자가 생성되는 과정으로 설명하고 있으며, 320 °C의 급격한 흡열 반응은 나노입자의 성장 과정으로 해석하고 있다[15]. Fe(OL)<sub>3</sub>의 열유속 측정에서 얻은 흡열 반응 특성과 산화철 나노입자의 생성 및 성장 과정에 대한 해석을 분석하기 위하여 본 연구에서는 철 이온의 스핀 상태 및 자성 나노입자의 자기이방성 특성 분석이 가능한 강자성 공명 측정법을 이용하였다. Fig. 2는 온도 상승 구간(I)과 온도 유지 구간(II)에서 순차적으로 추출한 용액을 사용하여 측정한 강자성 공명 신호를 보인 것이다.

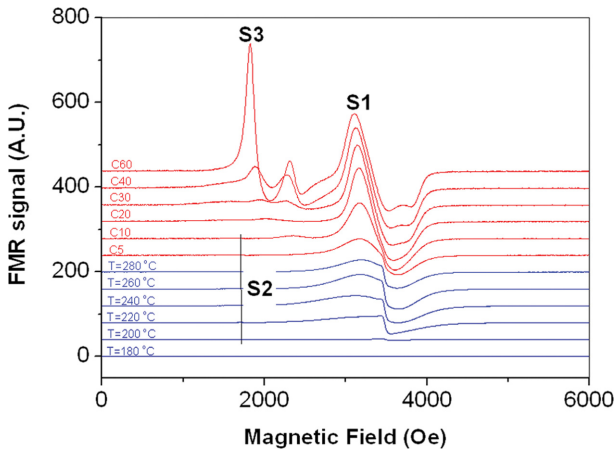


Fig. 2. (Color online) FMR signals with magnetic field for aliquots samples as shown in Fig. 1.

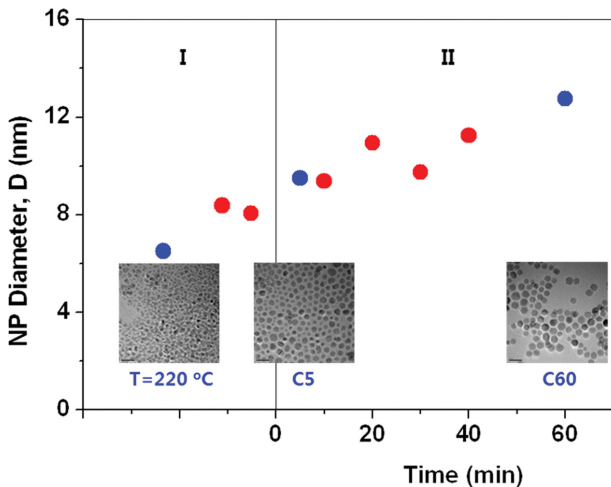


Fig. 3. (Color online) Diameter of iron-oxide nanoparticles for aliquots samples as shown in Fig. 1. The insert photography show the TEM images for aliquots samples at  $T = 220$  °C, C5 and C60.

Fig. 2에서  $H = 3470$  Oe에서 나타난 초상자성 나노입자에 의한 강자성 공명 신호는 S1으로 표시하였으며,  $H = 1740$  Oe에서 나타난 high spin 상태( $S = 5/2$ )에 있는  $Fe^{3+}$  이온에 의한 전자 스핀 공명 신호는 S2로 표시하였다. Fig. 2에 표시한 S3 신호는 온도 유지 구간(II)에서 나타나고 있다.

온도 상승 구간(I)과 온도 유지 구간(II)에서 순차적으로 추출한 반응 용액의 TEM 사진을 분석하여 얻은 나노입자의 크기는 Fig. 3에서 보인 것과 같다.  $T = 220$  °C의 온도에서 산화철 나노입자의 평균 크기  $D = 6.5$  nm였으며, 온도 상승(I)과 유지 과정(II) 동안 지속적으로 증가하여  $D = 12.7$  nm의 크기로 성장하였다. Fig. 3에 삽입한 TEM 사진은  $T = 220$  °C, C5 및 C60에서 추출한 반응 용액에서 촬영한 것으로 온도 상승(I)과 유지 과정(II) 동안 성장한 나노입자의 크기 및 분포 특성을 보여준다.  $T = 220$  °C 반응 용액의 TEM 사진으로부터 산화철 나노입자의 평균 크기는 6.5 nm이었으나 작은 입자와 큰 입자들이 서로 붙어 있는 형태를 보였으며, 산화철 나노입자의 생성과 성장이 함께 진행되고 있는 상태임을 알 수 있다. C5 반응 용액의 TEM 사진으로부터 산화철 나노입자의 평균 크기는 9 nm로 증가하였으며, 크기가 작은 입자와 큰 입자가 분리되어 산화철 나노입자의 성장이 진행되고 있는 상태임을 알 수 있다. C60 반응 용액의 TEM 사진으로부터 산화철 나노입자의 평균 크기는 12.7 nm이었으며, 온도 유지 구간(II)의 5분과 60분 사이에서 산화철 나노입자들의 성장 과정이 지속적으로 진행되었음을 반영하고 있다.

Fig. 4는 온도 상승 구간(I)과 온도 유지 구간(II)에서 순차적으로 추출한 반응 용액으로 측정한 강자성 공명 신호의 S1과 S2의 크기  $A_{S1}$ 과  $A_{S2}$ 를 각각 나타낸 것이다. 신호의 크기가 작은  $A_{S2}$ 는  $A_{S1}$ 과 비교하기 위하여 50배 증폭하여 나타났다.  $A_{S1}$ 은 온도 상승 구간(I)의  $T = 200$  °C에서 나타나기

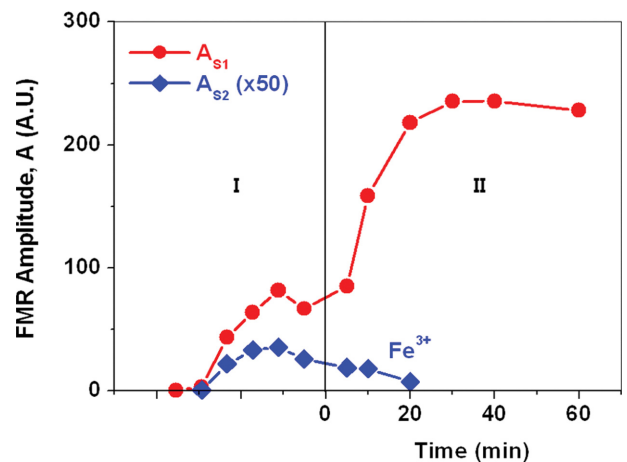


Fig. 4. (Color online) FMR amplitude  $A$  for S1 and S2 signals, respectively, for aliquots as shown in Fig. 1.

시작하였으며, 온도 증가에 따라 급격히 증가하여  $T=260\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 최대가 된 후 감소하는 경향을 보였다.  $T=200\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 초상자성 산화철 나노입자가 생성되기 시작하였으며, 온도 상승에 따라 나노입자의 크기가 성장하여  $T=260\text{ }^\circ\text{C}$ 에서  $A_{S1}$ 이 최대가 된 것으로 해석된다. 구간(I)의  $T>260\text{ }^\circ\text{C}$ 에서  $A_{S1}$ 의 감소는  $A_{S2}$ 의 변화 특성과 비교하여 분석하였다.

$A_{S2}$ 는  $\text{Fe}(\text{OL})_3$ 에 있는  $\text{Fe}^{3+}$  이온이  $S=5/2$ 의 high spin 상태를 갖는 특성을 반영한다.  $T=200\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 나타난  $A_{S2}$ 는  $\text{Fe}(\text{OL})_3$ 에 있는  $\text{Fe}^{3+}$  이온이  $S=1/2$ 의 low spin 상태에서  $S=5/2$ 의 high spin 상태로 전이하였음을 알 수 있다[16].  $A_{S2}$ 는  $A_{S1}$ 와 같이 온도 상승 구간(I)의  $T=200\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 나타나기 시작하였으며, 온도 증가에 따라 급격히 증가하여  $T=260\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 최대가 된 후 감소하는 경향을 보였다.  $A_{S2}$  측정 결과로부터  $\text{Fe}(\text{OL})_3$ 은  $T=200\text{ }^\circ\text{C}$ 에서  $S=5/2$ 의 high spin 상태를 갖는 Fe-OL 단량체가 되어 나노입자를 생성시키고,  $T=260\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 온도 증가에 따라 나노입자를 성장시키고 있음을 알 수 있다. 한편  $T>260\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 보인  $A_{S2}$ 의 감소는 Fe-OL 단량체에서 나머지 OL-chain이 분리되어 Fe-OL 단량체가 감소하는 과정을 의미하며, 이러한 OL-chain 분리 과정에서 산화철 나노입자는 자화량이 감소하여  $A_{S1}$  신호가 감소되었음을 알 수 있다. 온도 유지 구간(II)에서는  $A_{S2}$ 의 감소에도 불구하고  $A_{S1}$ 은 다시 급격히 증가한 후 일정한 값으로 근접하는 경향을 보였다.  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 자기이방성 상수는 각각  $4.6 \times 10^4\text{ erg/cc}$  및  $-1.3 \times 10^5\text{ erg/cc}$ 의 값을 가지며[9-11], 이러한 자기이방성 상수의 부호 변화는 식(1)에서 정의한 FMR 신호의 비대칭 상수  $k$ 로부터 구별이 가능하다. 이러한  $A_{S1}$ 과  $A_{S2}$ 의 신호 변화 특성과 산화철 나노입자의 구조 특성 변화를 분석하기 위하여 초상자성 나노입자에 의한 강자성 공명 신호의 비대칭성 상수  $k$ 를 분석하였다.

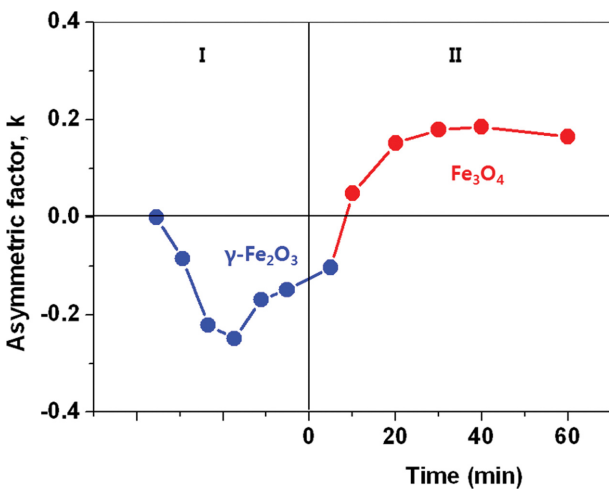


Fig. 5. (Color online) Asymmetric factor  $k$  for S1 signal for aliquots samples as shown in Fig. 1.

Fig. 5는 초상자성 나노입자에 의한 강자성 공명 신호 S1의 비대칭 상수  $k$ 를 온도 상승 구간(I)과 온도 유지 구간(II)에서 측정된 결과를 보인 것이다. 비대칭 상수  $k$ 는 온도 상승 구간(I)에서는 음의 값을 가지며, 온도 유지 구간(II)에서는 양의 값으로 변화되었다. 이들 결과로부터 온도 상승 구간(I)에서 생성된 산화철 나노입자는 양의 자기이방성 결정 구조를 갖는  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 생성되었으며, 온도 유지 구간(II)에서는 음의 자기이방성 결정 구조를 갖는  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 가 생성되었음을 알 수 있다.

온도 상승 구간(I)의  $T=200\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 생성된 Fe-OL 단량체에 있는  $\text{Fe}^{3+}$ 는 반응 용액 속의 산소와 결합하여 양의 자기이방성을 갖는  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  결정 구조의 산화철 나노입자로 성장하고 있음을 알 수 있다.  $T=260\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 이상에서는 Fe-OL 단량체에 있던 OL-chain이 분리되는 과정에서 산소가 부족하여 반강자성체인 FeO가 생성되며 따라서  $T=280\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 보이는  $A_{S1}$ 의 감소는 자성 나노입자의 유효 자화량 감소 때문으로 해석할 수 있다.

온도 유지 구간(II)에서는 장시간에 걸쳐 반응 용액과 외부로부터 산소를 공급받으며 재결정화가 일어나 음의 자기이방성을 갖는  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  결정 구조의 산화철 나노입자로 성장하고 있음을 알 수 있다.  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 포화자화량은(이론값:  $72\text{ emu/g}$ )  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 포화자화량(이론값:  $92\text{ emu/g}$ )보다 작다[17-19]. 따라서 온도 유지 구간(II)에서는 포화자화량이  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 보다 큰  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 를 형성하면서 자화량이 급격히 증가하게 되고, 따라서  $A_{S1}$ 이 증가하게 되는 것으로 볼 수 있다. 포화자화량이 증가된 산화철 나노입자는 성장을 계속하여 초상자성에서 강자성 특성을 갖는 나노입자로 변화되며, 이러한 강자성 특성을 갖는 나노입자는 FMR을 측정하기 위한 자기장하에서 나노입자들 간의 상호작용에 의하여 Fig. 2에 표시한 S3 신호 특성이 나타남을 알 수 있다.

본 연구에서는 산화철 나노입자의 생성과 성장과정을 분석하기 위하여 강자성 공명 방법을 이용하였으며, 나노입자의 생성과 성장에 대한 분석 결과는 균일한 나노입자 제조를 위한 최적화 조건 연구에 활용할 수 있을 것으로 기대한다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는  $\text{Fe}(\text{OL})_3$  전구체가 고온에서 열분해 한 후 산화철 나노입자를 생성하고 성장하는 과정을 분석하기 위하여  $T=300\text{ }^\circ\text{C}$ 까지의 온도 상승 과정(I)과 60분 동안  $300\text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도 유지 과정(II)에서 반응 용액을 순차적으로 추출하였다. 나노입자의 크기 변화를 분석하기 TEM 사진을 촬영하였으며, 열분해에 따른  $\text{Fe}^{3+}$  이온의 스핀 상태 및 산화철 나노입자의 성장에 따른 자기이방성 상수의 변화 특성을 분석하

기 위하여 강자성 공명 신호를 측정하였다.

산화철 나노입자는  $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 high spin 상태를 갖는 Fe-OL 단량체로부터 생성되기 시작하여 온도 증가(I) 및 온도 유지 과정(II) 동안 12 nm의 크기로 지속적으로 성장하였다. 크기가 작은 나노입자의 초기 성장 과정에서는 Fe-OL 단량체에 있는  $\text{Fe}^{3+}$ 가 반응 용액속의 산소와 결합하여 양의 자기이방성 특성을 갖는  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  나노입자를 형성하는 것을 알 수 있다.  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  근처에서 보인 FMR 신호의 감소는 Fe-OL 단량체의 감소 과정에서  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  표면에서 반강자성 특성을 갖는 FeO가 형성되어 포화자화량을 감소시키는 것을 알 수 있었다.  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도 유지 과정(II)에서는 점차적으로 산소를 보충하여 포화자화량이 크고 음의 자기이방성 특성을 갖는  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노입자로 성장함을 알 수 있었다. 이러한 나노입자의 생성과 성장에 대한 분석 결과는 균일한 나노입자 제조를 위한 최적화 조건 연구에 활용할 수 있을 것으로 기대한다.

## 감사의 글

이 논문은 2015학년도 안동대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

## References

- [1] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. V. Elst, and R. N. Muller, *Chem. Rev.* **108**, 2064 (2008).
- [2] J. Park, K. An, Y. Hwang, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, N. M. Hwang, and T. Hyeon, *Nat. Mater.* **3**, 891 (2004).
- [3] J. Park, E. Lee, N. M. Hwang, M. Kang, S. C. Kim, Y. Hwang, J. G. Park, H.-J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, and T. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 2872 (2005).
- [4] A. Lassenberger, T. A. Grünwald, P. D. J. Oostrum, H. Renzhofer, H. Amenitsch, R. Zirbs, H. C. Lichtenegger, and E. Reimhult, *Chem. Mater.* **29**, 4511 (2017).
- [5] R. Hufschmid, H. Arami, R. M. Ferguson, M. Gonzales, E. Teeman, L. N. Brush, N. D. Browning, and K. M. Krishnan, *Nanoscale*. **7**, 11142 (2015).
- [6] D. Ortega, J. S. Garitaonandia, C. Barrera-Solano, and M. Dominguez, *Sensors and Actuators A* **142**, 554 (2008).
- [7] R. Berger, J. Kliava, and J. C. Bissey, *J. Appl. Phys.* **87**, 7389 (2000).
- [8] Yu. A. Koksharov, D. A. Pankratov, S. P. Gubin, I. D. Kosobudsky, M. Beltran, Y. Khodorkovsky, and A. M. Tishin, *J. Appl. Phys.* **89**, 2293 (2001).
- [9] D. L. Hou, X. F. Nie, and H. L. Luo, *Appl. Phys. A*. **66**, 109 (1998).
- [10] R. Aragon, *Phys. Rev. B* **46**, 5334 (1992).
- [11] E. Lima, Jr., A. L. Brandl, A. D. Arellano, and G. F. Goya, *J. Appl. Phys.* **99**, 083908 (2006).
- [12] D. Y. Kim and S. S. Yoon, *J. Korean Magn. Soc.* **24**, 11 (2014).
- [13] J. Kliava and R. Berger, *J. Magn. Magn. Mater.* **205**, 328 (1999).
- [14] S. Palchoudhury, W. An, Y. Xu, Y. Qin, Z. Zhang, N. Chopra, R. A. Holler, C. H. Turner, and Y. Bao, *Nano Lett.* **11**, 1141 (2011).
- [15] L. M. Bronstein, X. Huang, J. Retrum, A. Schmucker, M. Pink, B. D. Stein, and B. Dragnea, *Chem. Mater.* **19**, 3624 (2007).
- [16] F. A. Taiwo, *Spectroscopy* **17**, 53 (2003).
- [17] M. A. Morales, T. K. Jain, V. Labhasetwar, and D. L. Leslie-Pelecky, *J. Appl. Phys.* **97**, 10Q905 (2005).
- [18] M. Fang, V. Strom, R. T. Olsson, L. Belova, and K. V. Rao, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 222501 (2011).
- [19] D. Bonvin, D. T. L. Alexander, A. Millán, R. Piñol, B. Sanz, G. F. Goya, A. Martínez, J. A. M. Bastiaansen, M. Stuber, K. J. Schenk, H. Hofmann, and M. M. Ebersold, *Nanomaterials* **7**, 225 (2017).