

나노입자 $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ 의 초상자성 성질 연구

이승화*

충주대학교 전자공학과, 충주시 이류면 검단리 123, 380-702

(2006년 1월 19일 받음, 2006년 1월 28일 최종수정본 받음)

졸-겔법을 이용하여 나노 입자 $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ 를 제조하여 x-선 회절법(XRD) 및 주사전자현미경(SEM) 측정을 통하여 결정학적 특성 및 입자의 크기를 연구하였으며, 제조된 나노 입자의 초상자성 성질을 Mössbauer 분광법, 진동시료 자화율 측정기(VSM)를 이용하여 연구하였다. XRD 및 SEM의 측정으로부터 열처리 온도가 300 °C에서 순수한 cubic spinel 구조를 가지며, 이 때 열처리한 시료의 평균입자 크기는 7 nm인 균일한 구형상 입을 알 수 있었다. Mössbauer 분광실험으로 300 °C에서 열처리한 입자가 상온에서 초상자성의 특성을 가지고 있음을 알 수 있었으며, 4.2 K에서의 초미세자기장은 $H_{hf}(B\text{-자리})=510$, $H_{hf}(A\text{-자리})=475$ kOe, 이성질체 이동값은 0.37(B-자리), 0.33 mm/s(A-자리)로 분석되었다. VSM 측정 결과로부터 상온에서 초상자성 특성을 갖는 7 nm $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ 의 차단온도 T_B 는 90 K로 결정하였으며, 자기이방성상수 $K=1.6 \times 10^6$ erg/cm³의 값을 얻었다.

주제어 : 초상자성, Mössbauer 분광기, $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$, 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 분야로서 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 등이 많은 연구가 이루어지고 있으나 나노 입자 크기의 제작에 제한이 있으며, 화학적으로도 불안정한 단점을 가지고 있다[7]. 그러나 spinel 페라이트는 화학적으로 안정되어 있으며 가격이 저렴한 장점을 가지고 있어 최근 들어 국내 외적으로 많은 연구들이 진행되고 있으며, 일부 spinel 계통의 $Fe_2O_3(\alpha\text{-}Fe_2O_3, \gamma\text{-}Fe_2O_3)$, $CoFe_2O_4$, Fe_3O_4 등의 초상자성에 관한 연구가 보고되고 있다[8-10]. Ni-Zn 페라이트는 우수한 전파흡수체로 사용이 되고 있으며 국내외 대부분의 연구는 양질의 페라이트 전파흡수체를 얻기 위한 제조 방법상의 연구가 진행되고 있으며, 초상자성 나노 분말에 대한 연구는 미비한 상태이다[11]. 이에 본 연구는 시료제조시 합성

된 재료의 균질도를 높일 수 있고, 제조온도가 낮아 나노 크기의 초 미세 분말의 합성이 가능하고 열처리 온도에 따라 입자크기를 조절할 수 있는 장점을 가지고 있어 근래에 각광을 받고 있는 졸-겔법을 이용하여 초상자성 $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ 나노 분말을 합성하여 XRD, SEM, Mössbauer 분광기 및 VSM로 입자의 크기 및 자기적 특성을 연구하고자 한다.

II. 실험 방법

초미세 나노분말 $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ 의 합성은 졸-겔법으로 이루어졌으며 출발 원료로서는 순도 99.99%의 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ 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 12시간 반응시킨 후, 100 °C에서 24시간 동안 물과 2-MOE를 제거함으로 건조된 분말을 제조하였다. 건조된 분말을 공기 중에서 초미세 나노 분말이 제작 가능한 300 °C의 온도에서 3시간 동안 소결하여 spinel 페라이트 분말을 얻었다. 시료의 결정구조를 확인하기 위해 $CuK\alpha$ 선을 사용하는 Philips XRD를 이용하였다. 또한, 초미세 나노 분말의 입자크기 및 균일 도를 확인하기 위하여 JSM-6700F 사의 SEM을 측정하였다. Mössbauer 스펙트럼은 전기역학적 등가속도 형[12] Mössbauer 분광기로 취하였으며, γ 선원은 Dupont 회사제품의 Rh 금속에 들어있는 실온상태의 40 mCi의 ^{57}Co 단일 선을 사용하였다. 시료의 양은 40 mg으로 하였고 시료의 균일한 두께를 위해 직경이 1인치이고 두께가 0.005인치의 Be 판을 양면에 막아서 사용하였다. 저온실험을 위해서 APD CS-202 displax 장치와 DMX-20

*Tel: (043) 841-5161, E-mail: swlee@mail.chungju.ac.kr

Mössbauer vacuum shroud를 사용하였고, 시료의 열 전달을 위해 냉매로 He gas를 순환시켰으며 1 psi 압력을 유지하도록 하였다. 온도측정은 온도조절기(Lake Shore사 DRC-91C형)를 이용하여 ± 0.05 K의 온도 오차의 정밀도와 10^{-6} torr 이상의 진공 도를 유지하였다. VSM은 Lake Shore 7300을 이용하여 60 K~295 K의 온도 범위에서 10 kOe 외부자기장을 가하여 항자력 및 자기모멘트를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

열처리온도에 따른 $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ 분말에 대해 상온에서 측정된 XRD 측정결과가 Fig. 1에 나타나 있다. Fig. 1의 실험 결과에서처럼 200 °C에서 열처리한 분말의 x-선 회절도에서는 spinel 구조를 나타내는 peak이 관찰되지 않았으나, 열처리 온도가 300 °C에서 순수한 spinel 구조가 형성되었으며, 고온소결에 의한 세라믹스 제조법에 의한 페라이트의 XRD peak의 선폭보다 훨씬 크게 나타났으며, 이는 고온에서 열처리한 시료보다 입자의 크기가 상대적으로 매우 작음을 예측할 수 있다.

또한 초미세 나노 입자의 크기 및 형상을 확인하기 위하여 측정된 SEM의 측정결과가 Fig. 2에 나타냈다. $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ 의 평균 입자크기는 7 nm의 크기를 나타내었으며, 균일한 구형상을 나타내고 있어 온열치료법, 약물전달 시스템과 같은 바이오 의약품에 응용이 가능하리라 생각된다.

7 nm 입자의 초상자성의 거동을 확인하고자 Mössbauer 측정을 4.2 K에서 상온까지 실시하였으며, 그 결과를 Table I 및 Fig. 3, 4에 나타내었다.

Fig. 3에서처럼 4.2 K에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼 결과는 전형적인 spinel 페라이트의 스펙트럼과 같이 A

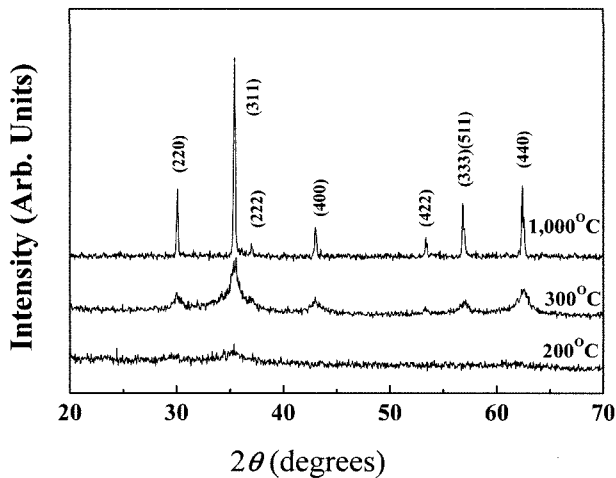


Fig. 1. Changes in the x-ray diffraction of $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ powder at various annealing temperatures.

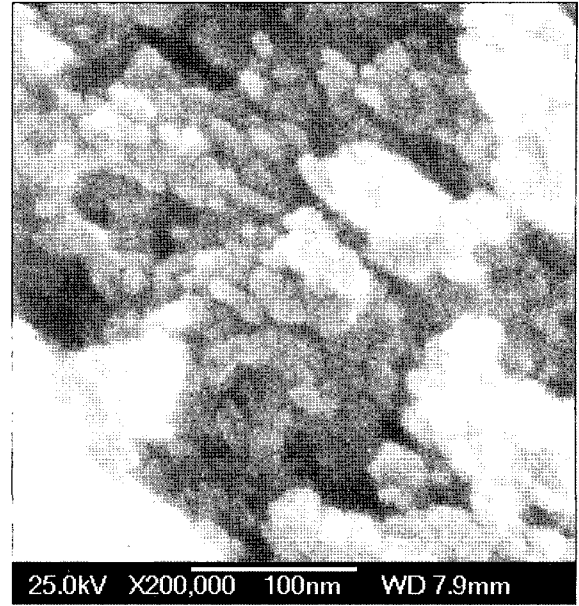


Fig. 2. SEM micrograph of Ni $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ nanoparticle annealed at 300 °C.

Table I. Analyzed results of Mössbauer spectra for $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ nanoparticle annealed at 300 °C. H_{hf} is the magnetic hyperfine field, E_Q the quadrupole splitting, δ the isomer shift relative metallic ion at room temperature.

T (K)	Magnetism	H_{hf} (kOe)		E_Q (mm/s)		δ (mm/s)	
		B	A	B	A	B	A
4.2	ferrimagnetic	514	481	0.00	0.00	0.34	0.32
55	ferrimagnetic	478	425	0.00	-0.02	0.32	0.29
295	superparamagnetic	-	-	0.55	0.93	0.23	0.21
		± 1	± 1	± 0.01	± 0.01	± 0.01	± 0.01

(tetrahedral), B(octahedral) 자리에 의한 두 세트의 sextet의 공명흡수선을 이루고 있음을 알 수 있으며, 측정온도가 증가하여 77 K에서는 공명흡수선 중앙에 doublet의 공명흡수선이 나타나기 시작 하였으며, 따라서 Fig. 4에서처럼 77 K 이상의 Mössbauer 스펙트럼은 A, B 자리 각각의 sextet과 1개의 doublet으로 분석하였다. 온도가 증가됨에 따라, 상온에서의 Mössbauer 스펙트럼은 doublet만이 나타났으며, 이는 페라이트 결정이 형성되더라도 입자의 크기가 강자성체의 성질을 유지하기 위한 입자 크기보다 작은 값을 가지므로 인하여 Mössbauer 실험결과 상자성체와 같은 자기적 성질로 나타나게 된다고 설명할 수 있다. 이러한 결과는 상온에서의 초상자성의 특성을 보이는 $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ 입자가 온도가 낮아짐에 따라 초상자성의 특성이 준 강자성체로 변하는 특성을 가진다고 설명할 수 있다. 4.2 K에서 분석된 $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ 의 초미세자기장 값은 $H_{hf}(B)=514$ kOe, $H_{hf}(A)=481$ kOe로 나타났으며 이 값은 A, B 자리 모두 Fe^{3+} 에 해

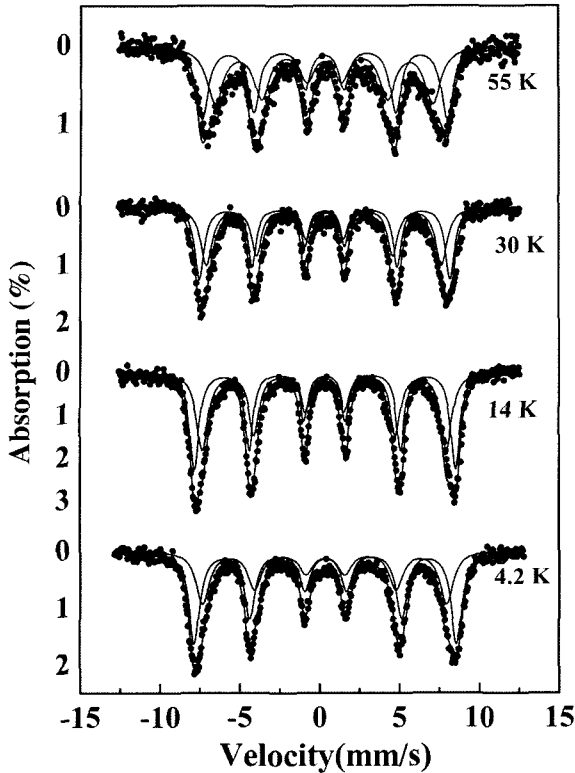


Fig. 3. Mössbauer spectra of $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ annealed at 300 °C measured at low temperature.

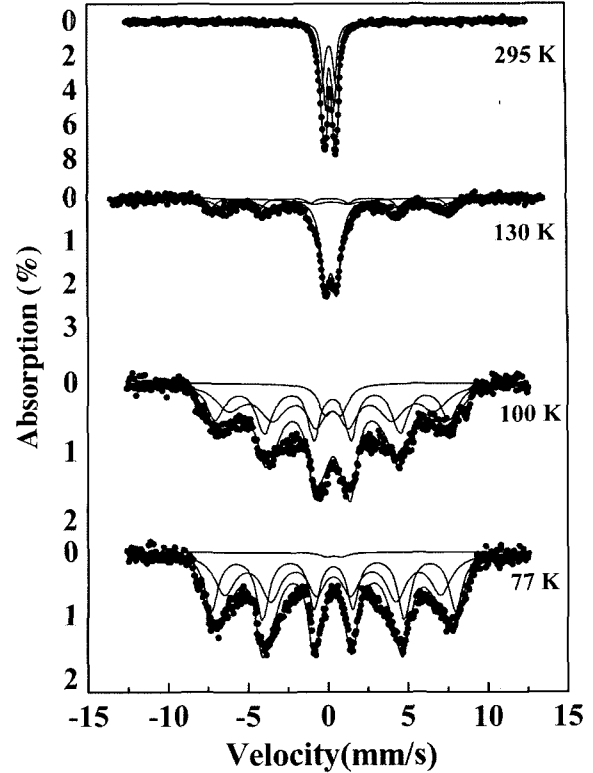


Fig. 4. Mössbauer spectra of $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ annealed at 300 °C near the room temperature.

당된다[13]. 또한, 이성질체 이동 값은 0.34 mm/s(B-자리), 0.32 mm/s(A-자리)로 분석되어 A, B 자리 모두 Fe³⁺임을 뒷받침해 주고 있다.

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 특정온도 이하에서 자기이력현상이 나타나 초상자성이 사라지게 되는 특정온도를 갖게 되며, 이러한 특정온도를 차단온도 T_B (blocking temperature)라고 한다[14]. 이러한 초상자성 특성을 확인하기 위하여 VSM을 이용하여 60 K에서부터 상온까지 외부자기장을 10 kOe 가하여 자기이력곡선을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 5, 6에 나타내었다. 이때 측정된 포화자화 및 보자력은 60 K에서 각각 3.4 emu/g 및 120 Oe로 나타났다. Fig. 5에서 처럼 온도변화에 따른 보자력을 자기이력곡선으로부터 측정하였으며, 측정결과 H_c 가 0이 되는 차단온도는 $T_B=90$ K로 결정하였다.

또한 T_B 이상인 초상자성의 특성을 갖고 있는 온도에서 측정된 자기이력곡선의 magnetization을 H/T 의 함수로 표시하면 각각의 온도에서 측정된 자화곡선은 겹쳐져야 하는 특성을 가지고 있다[15]. 이를 확인하기 위하여 T_B 이상의 온도

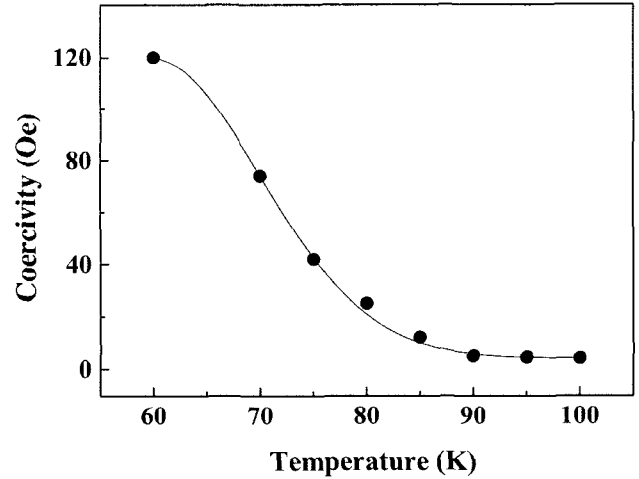


Fig. 5. Temperature dependence of the coercivity for $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$.

영역인 200 및 295 K에서의 magnetization을 H/T 의 함수로 나타낸 자기이력곡선을 Fig. 6에 표시하였으며, Fig. 6에서처럼 자화곡선은 정확히 일치하였으며, 이는 초상자성의 특성과 잘 부합됨을 알 수 있었다.

또한, VSM을 이용하여 100 Oe의 낮은 자기장 하에서 $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ 의 온도에 따른 자화곡선을 Fig. 7에 나타냈으며, 이는 자기장을 인가하지 않고 시료를 60 K까지 온도를

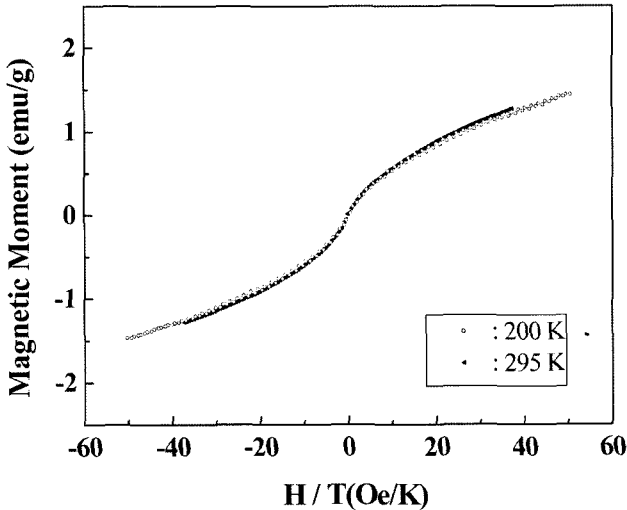


Fig. 6. Magnetization curves measured at different temperatures superimposed when M are plotted as a function of H/T .

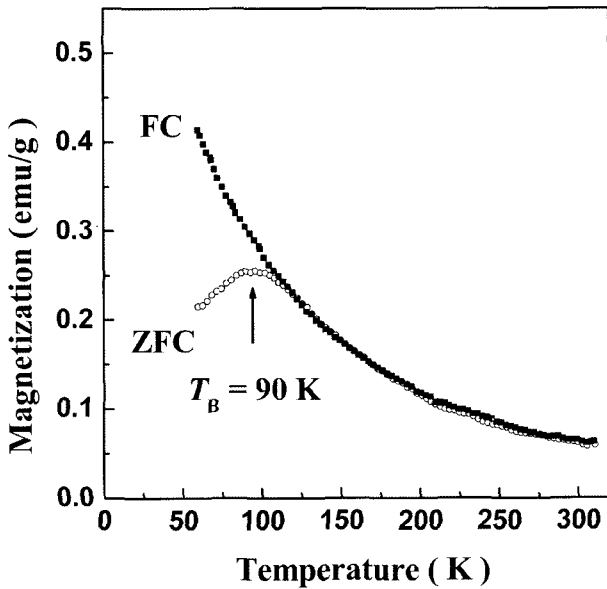


Fig. 7. Magnetization vs temperature was recorded at a 100 Oe field with ZFC and FC process.

내린 후 100 Oe의 자기장 하에서 온도를 올리며 측정된 ZFC(zero field cooling)의 데이터와, 100 Oe의 외부자기장 하에서 온도를 내리며 측정된 FC(field cooling)의 데이터이다. 이 결과로부터 측정된 T_B 는 90 K로 측정되었으며, 이 결과는 보자력으로부터 측정된 결과(Fig. 5)와 잘 일치함을 알 수 있었다.

Néel 이론[16] 따르면

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

로 나타내며, 여기서 τ 는 초상자성의 완화시간, τ_0 는 완화시

간상수($\sim 10^{-9}$ s), K 는 자기이방성상수, V 는 나노 입자의 체적, k_B 는 볼츠만상수, T 는 온도를 의미한다. 완화시간은 입자의 부피 V 와 온도 T 에 크게 영향 받음을 알 수 있으며, 거시적 자성인 경우 τ 는 10^2 s 이상에서 안정된 거동을 보인다고 알려져 있으며[14], 따라서 $\tau=10^2$ s로 치환하면 차단온도는

$$T_B = KV/25k_B \quad (2)$$

로 표시된다.

VSM 측정으로부터 측정된 $T_B=90$ K 및 입자의 평균크기가 7 nm인 Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄인 경우 (2) 식을 이용하여 자기이방성상수 $K=1.6 \times 10^6$ erg/cm³의 값을 얻을 수 있었다. 이 값은 Ni_{0.7}Zn_{0.3}Fe₂O₄[17]에서 측정된 자기이방성상수 $K=1.7 \times 10^6$ erg/cm³와 거의 일치함을 알 수 있었다.

IV. 결 론

졸-겔법을 이용하여 Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ 입자를 제조한 후 입자의 크기 및 자기적 성질을 XRD, TEM과 Mössbauer 분광법, VSM을 이용하여 연구한 결과, XRD 및 SEM 측정으로부터 300 °C에서 열처리한 입자가 순수한 cubic spinel 구조를 가지며, 평균입자 크기가 7 nm인 균일한 구형상임을 알 수 있었다. Mössbauer 분광실험 및 VSM 측정으로부터 300 °C에서 열처리한 입자가 상온에서 초상자성의 특성을 가지고 있음을 알 수 있었으며, 4.2 K에서 A, B 자리의 초미세 자기장값 및 이성질체 이동값으로부터 A, B 자리 모두 Fe³⁺임을 알 수 있었다. VSM 측정 결과 초상자성의 특성을 잃어버리는 차단온도 T_B 는 90 K로 결정하였고, 이때 자기이방성상수 $K=1.6 \times 10^6$ erg/cm³의 값을 얻었다. 따라서 균일한 분포와 구형인 초상자성 7 nm인 Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄는 온열치료, 약물전달 시스템, MRI의 조형제와 같은 바이오 의약품에 응용이 가능할 것이라 생각된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부에서 지원하는 21세기 프론티어 연구개발사업(수소사업단: M103KW010005-05K2301-00521)의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

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. Sun and H. Zeng, J. Am. Chem. Soc. **124**, 8204(2002).

- [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] Q. 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).
- [12] S. Y. An, I. B. Shim, and C. S. Kim, *J. Magn. Magn. Mater.* **290**, 1551(2005).
- [13] S. W. Lee, S. Y. An, S. J. Kim, and C. S. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* **48**, 75(2006).
- [14] Cullity, *Introduction to magnetic materials* (Addison-Wesley Publishing Co. 1972).
- [15] E. J. Choi, Y. G. Ahn, S. H. Kim, D. H. An, K. U. Kang, B. G. Lee, K. S. Baek, and H. N. Oak, *J. Magn. Magn. Mater.* **262**, L198(2003).
- [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. of Magnetism* **10**, 84(2005).

Superparamagnetic Properties of $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ Nanoparticles

Seung Wha Lee*

Department of Electronic Engineering, Chungju National University, Chungju 380-702, Korea

(Received 19 January 2006, in final form 28 January 2006)

$Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ nanoparticles have been prepared by a sol-gel method. The structural and magnetic properties have been investigated by XRD, SEM, and Mössbauer spectroscopy, VSM. $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ powder that was annealed at 300 °C has spinel structure and behaved superparamagnetically at room temperature. The estimated size of superparamagnetic $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ nanoparticle is around 7 nm. The hyperfine fields of the *A* and *B* patterns at 4.2 K were found to be 510 and 475 kOe, respectively. The blocking temperature (T_B) of superparamagnetic $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ nanoparticle is about 90 K. The magnetic anisotropy constant and relaxation time constant of $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ nanoparticle were calculated to be 1.6×10^6 ergs/cm³.

Key words : superparamagnetic, Mössbauer spectroscopy, $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$, sol-gel method