

나노분말 $\text{CoGa}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ 의 Mössbauer 분광학적 연구

이승화*

충주대학교 전자공학과, 충주 380-702

(2006년 3월 31일 받음, 2006년 4월 14일 최종수정본 받음)

초상자성 나노입자의 제작이 가능한 sol-gel 법을 이용하여 초상자성 나노입자 $\text{CoGa}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ 를 제조하여 입자의 크기 및 자기적 성질을 x-선 회절법(XRD), 주사전자현미경(SEM) 측정과 Mössbauer 분광법, 진동시료 자화율 측정기(VSM)를 이용하여 연구하였다. SEM 및 x-선 회절실험으로부터 250°C 이상에서 열처리한 입자가 순수한 cubic spinel 구조를 가지며, 250°C에서 열처리한 $\text{CoGa}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ 의 평균입자 크기는 10 nm로 나타났으며 균일한 구형상임을 알 수 있었다. VSM 측정 결과로부터 250°C에서 열처리한 $\text{CoGa}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ 의 경우 상온에서 초상자성의 특성을 나타냈다. Mössbauer 분광실험으로 250°C에서 열처리한 입자가 상온에서 초상자성의 특성을 가지고 있음을 확인할 수 있었으며 초상자성의 특성을 잃어버리는 차단온도 T_B 는 250 K로 결정하였으며, 또한 자기이방성상수 $K=3.0 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ 의 값을 얻었다. 250°C에서 열처리한 $\text{CoGa}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ 의 경우 4.2 K에서의 초미세 자기장은 $H_B(B)=518$, $H_A(B)=486 \text{ kOe}$ 이며, 이성질체 이동값은 $\delta_B=0.34$, $\delta_A=0.30 \text{ mm/s}$ 로 이 값은 A, B 자리 모두 Fe^{3+} 에 해당된다.

주제어 : 나노입자, 초상자성, Mössbauer 분광기, $\text{CoGa}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$

I. 서 론

나노기술(Nano·Technology; NT)은 정보기술(Information·Technology; IT) 및 바이오 기술(Bio·Technology; BT)을 포함하는 모든 과학 영역의 기반이 되는 기술로, 현대과학이 당면한 초소형화의 기술적 한계를 극복하고 많은 분야에서 광범위하게 응용될 수 있는 매우 중요한 기술로 인식 되어 물리적·화학적·생물학적 기본 물성에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다[1, 2]. 특히, 바이오기술과의 접목은 21세기 생명공학의 새로운 비약적 발전을 가져오는 계기가 될 것으로 기대되어, 바이오 센서 & 바이오 칩, 스마트 물질, MEMS & NEMS, 약물전달시스템(drug delivery system; DDS)[3, 4], 온열치료(hyperthermia)[5, 6] 등에 관한 복합적인 연구 결과가 보고되고 있다.

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. 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. 특히, 초상자성 나노 입자 중 spinel 페라이트는 화학적으로 안정되어있으며 가격이 저렴한 장점을 가지고 있어 최근 들어 국내 외적으로

많은 연구들이 진행되고 있으며, 일부 spinel 계통의 Fe_3O_4 , CuFe_2O_4 와 CoFe_2O_4 등의 초상자성에 관한 연구가 보고되고 있다[7-9]. 그러나 이러한 페라이트에 비 자성 이온을 치환한 복합형 페라이트에 대한 초상자성 연구는 거의 이루어지고 있지 않다.

이에 본 연구에서는 sol-gel법을 이용하여 CoFe_2O_4 보다 더 작은 극미세 나노입자를 제조하기 위하여 CoFe_2O_4 에 Fe 이온보다 이온 반경이 작은 Ga 이온으로 치환한 $\text{CoGa}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ 나노 분말을 합성하여 x-선 회절기(XRD), 주사전자현미경(SEM), Mössbauer 분광기 및 진동시료 자화율 측정기(VSM)로 열처리온도에 따른 입자의 크기 및 초상자성 특성을 연구하고자 한다.

II. 실험 방법

초미세 나노분말 $\text{CoGa}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ 의 합성은 sol-gel법으로 이루어졌으며 출발 원료로서는 순도 99.99%의 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 적정 당량 비로 물과 2-methoxyethanol(2-MOE)를 용매로 하여 30분간 희석하여, 70°C의 온도에서 12시간 반응시킨 후, 100°C에서 24시간 동안 물과 2-MOE를 제거함으로 건조된 분말을 제조하였다. 건조된 분말을 초상자성 나노분말을 제조하기 위하여 공기 중에서 200, 250, 300, 400°C에서 각각 3시간 동안 열처리하였다. 열처리한 시료의 결정구조를 확인하기 위해 $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용하는 Philips x-선 회절기를 이용하였다. 또한, 초미세 나노분말의 입자크기 및 균일도를 확인하기 위하여

*Tel: (043) 841-5179, E-mail: swlee@mail.chungju.ac.kr

JSM-6700F사의 SEM을 측정하였다. VSM은 Lake Shore 7300을 이용하여 여러 온도에서 외부자기장을 10 kOe 인가하여 잔류자화 및 자기모우멘트를 측정하였다. Mössbauer 스펙트럼은 전통적인 전기역학적 등가속도형[10] 분광계를 이용하여 4.2 K에서 상온까지의 온도영역에서 측정하였으며, 이때 γ 선원은 Dupont 회사제품의 Rh 금속에 들어있는 실온상태의 50 mCi의 ^{57}Co 단일 선을 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

열처리 온도에 따른 $\text{CoGa}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ 분말에 대해 상온에서 측정된 XRD 측정결과가 Fig. 1에 나타나 있다.

Fig. 1의 실험결과에서처럼 열처리 온도가 250°C 이상에서는 다른 구조의 형상 없이 순수한 spinel 페라이트 구조가 형성되었으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 각 시료들의 XRD peak의 폭이 좁아짐을 보이고 있다. 이것은 열처리 온도가 높아짐으로 spinel 페라이트의 입자가 커짐을 의미하여, 이러한 결과는 일반적인 페라이트 분말의 열처리 온도와 입자 크기의 관계와 잘 일치한다. 열처리 온도에 따른 $\text{CoGa}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ 의 평균 입자크기 및 형상을 확인하기 위하여 SEM을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. SEM의 측정결과 Fig. 2에서처럼 열처리 온도가 250°C, 300°C 및 400°C에서 각각, 10, 13, 18 nm로 열처리 온도가 증가함에 따라 입자의 크기가 증가함을 확인할 수 있었으며, 초미세 나노입자는 균일한 구형상을 나타내고 있었다.

나노 입자의 초상자성 특성은 거시적 자성 및 미시적 자성 측정으로 확인할 수 있다. 거시적 자성 측정인 경우 초상자성을 갖기 위한 대표적 특성은 자기이력 현상이 없어져 잔류자화(M_r)와 보자력(H_c)이 0인 값을 나타내야만 한다[11]. 따

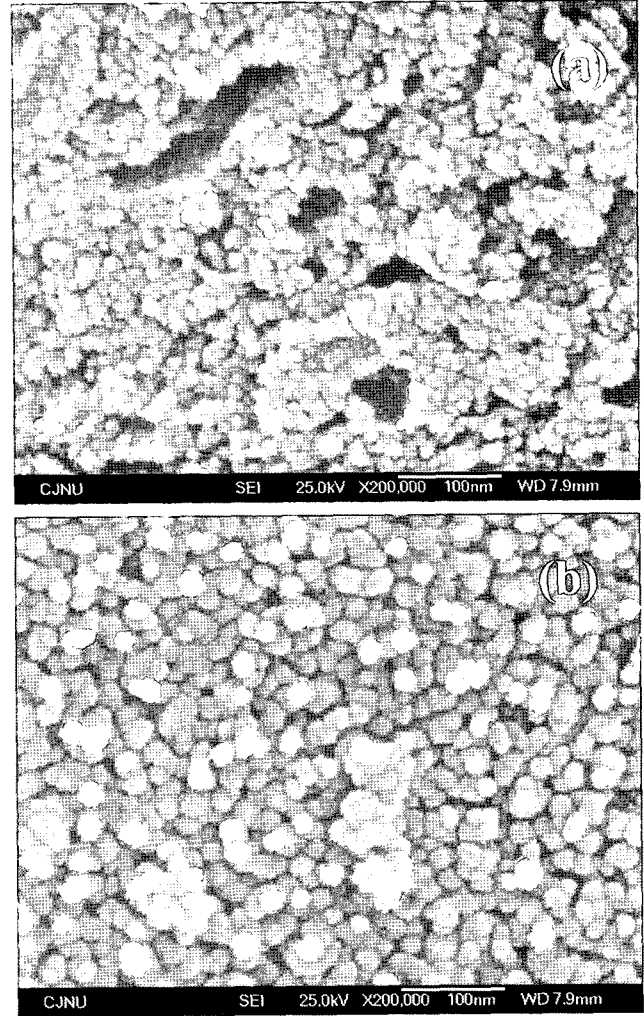


Fig. 2. SEM micrographs of $\text{CoGa}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ nanoparticles annealed at (a) 250°C, (b) 400°C.

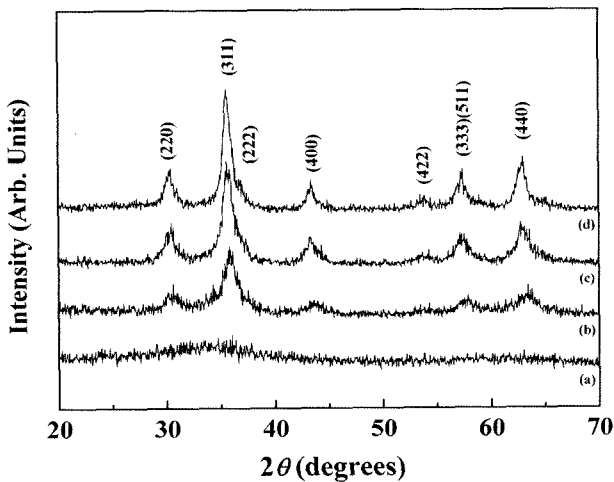


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $\text{CoGa}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ samples annealed at (a) 200°C, (b) 250°C, (c) 300°C, (d) 400°C.

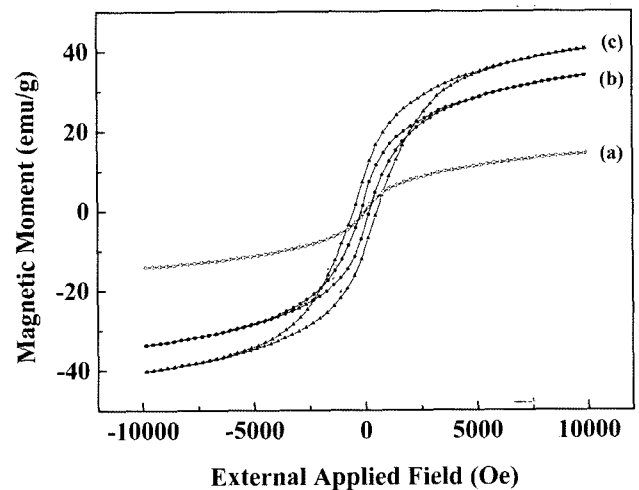


Fig. 3. Magnetization vs applied magnetic field curve of the $\text{CoGa}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ samples annealed at (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 400°C, and measured at room temperature.

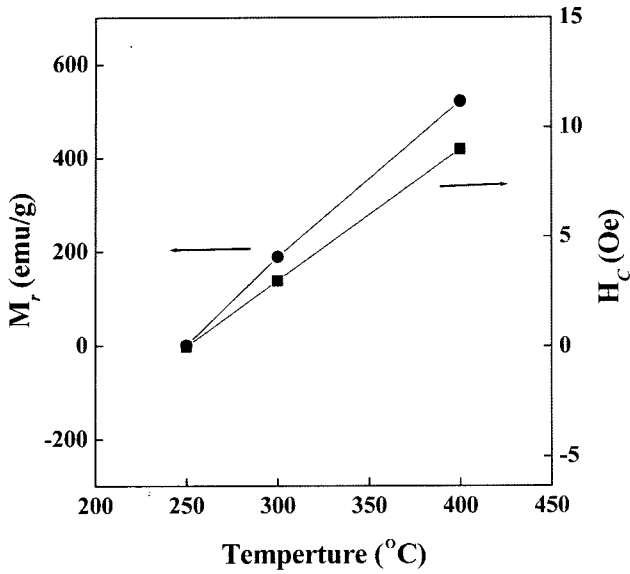


Fig. 4. Changes of remanence (M_r) and coercivities (H_c) for $\text{CoGa}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ powders as a function of annealed temperature.

라서 VSM을 이용하여 거시적 자성을 외부자기장 10 kOe 가 하여 열처리 온도에 따른 $\text{CoGa}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ 의 자기이력곡선을 측정하여 초상자성 특성을 확인하기 하였으며 그 결과를 Fig. 3 및 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 처럼 400°C에서 열처리한 경우 잔류자화(M_r)와 보자력(H_c)이 9 emu/g 및 521 Oe로 나타났으나 열처리 온도가 낮아짐에 따라 M_r 와 H_c 은 감소하였으며 열처리 온도가 250°C에서는 M_r 와 H_c 값이 0인 초상자성의 특성을 나타내었다. 초상자성의 특성연구는 거시적 자성뿐만 아니라 γ -선 공명현상을 이용하여 특정 에너지의 미세한 변화를 측정할 수 있는 Mössbauer 분광실험이 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} s 보다 훨씬 빠르면 doublet으로 나타나고 τ 가 10^{-8} s 보다 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, $[M - D(T)]$ 는 sextet의 면적, $D(T)$ 는 doublet에 대한 공명흡수

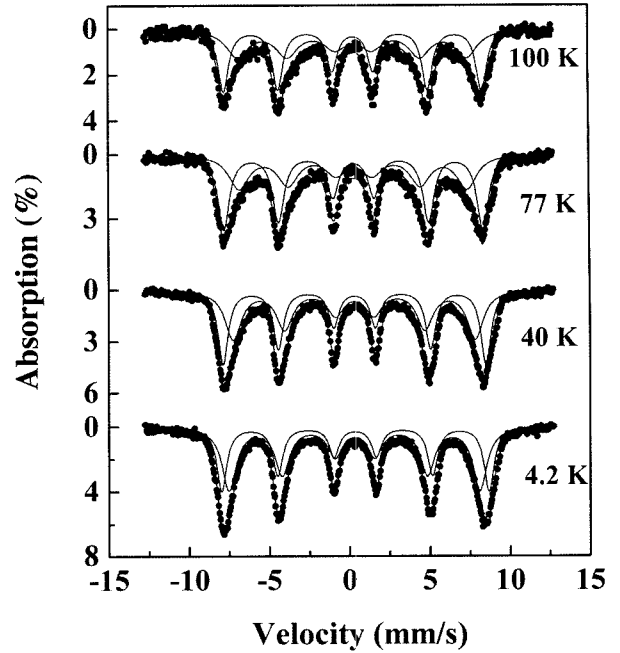


Fig. 5. The Mössbauer spectra of $\text{CoGa}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ nanoparticle measured at low temperatures.

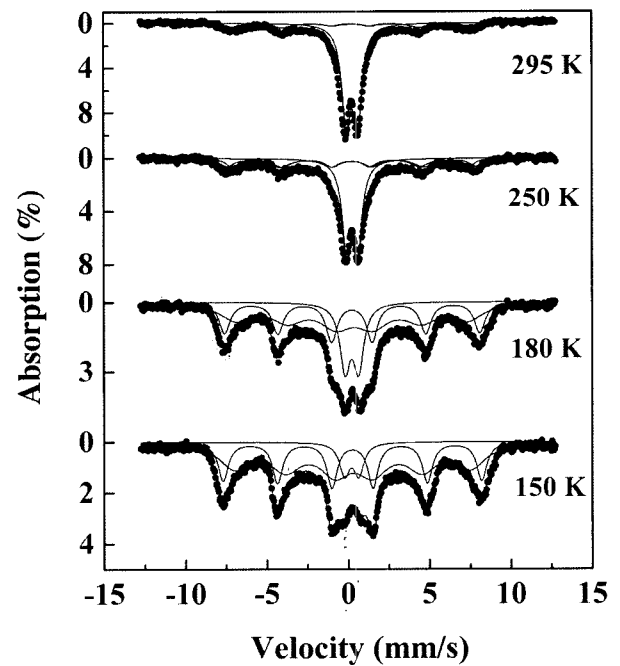


Fig. 6. The Mössbauer spectra of $\text{CoGa}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ nanoparticle measured at high temperature.

선의 면적을 나타낸다. Mössbauer 스펙트럼의 면적비가 $R(T)=1$ 즉, doublet의 면적이 전체 면적의 50%가 되는 온도를 완화시간 $\tau_s=10^{-8}$ s일 때 차단온도(Blocking temperature) T_B 로 정의된다[14]. 즉, 차단온도이상이면 초상자성의 특성을 나타낸다고 할 수 있으며 이러한 특성을 연구하기 위하여 상

Table I. Mössbauer parameters for CoGa_{0.1}Fe_{1.9}O₄. 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 and the area ratio for sextet/doublet.

Temperature (K)	Mössbauer parameters	Fitted spectrum			Sextet/doublet	Magnetism
		Sextet		Doublet		
		B-site	A-site			
4.2	H _{hf} (kOe)	518	486	-	-	ferrimagnetic
	E _Q (mm/s)	0.00	0.00			
	δ (mm/s)	0.34	0.30			
77	H _{hf} (kOe)	503	442	-	-	ferrimagnetic
	E _Q (mm/s)	0.00	0.00			
	δ (mm/s)	0.30	0.27			
250	H _{hf} (kOe)	475	453	-	1.0	superparamagnetic
	E _Q (mm/s)	0.00	0.00	0.51		
	δ (mm/s)	0.24	0.18	0.26		
295	H _{hf} (kOe)	456	330	-	0.4	superparamagnetic
	E _Q (mm/s)	0.00	0.00	0.69		
	δ (mm/s)	0.13	0.10	0.26		

온에서 초상자성 특성을 나타내는 CoGa_{0.1}Fe_{1.9}O₄의 온도 변화에 따른 미시적인 자기적 성질을 연구하기 위해 4.2 K에서 295 K까지 온도를 달리하여 Mössbauer 분광실험을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 5, 6에 나타내었고, 이에 따른 분석 결과를 Table I에 정리하였다.

상온에서의 초상자성의 특성을 보이는 CoGa_{0.1}Fe_{1.9}O₄ 입자가 측정 온도가 낮아짐에 따라 Fig. 5 및 Fig. 6에서처럼 sextet의 면적은 증가하고 doublet의 공명흡수선의 면적은 감소하였으며, 측정온도가 100 K에서는 공명흡수선 중앙에 doublet의 공명흡수선이 나타나지 않았다. 4.2 K에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼 결과는 전형적인 스피넬 페라이트의 스펙트럼과 같이 A(tetrahedral), B(octahedral) 자리에 의한 두 세트로 구성된 sextet의 공명흡수선을 이루고 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 상온에서의 초상자성의 특성을 보이는 CoGa_{0.1}Fe_{1.9}O₄ 입자가 온도가 낮아짐에 따라 초상자성의 특성이 준강자성체로 변하는 특성을 가진다고 설명할 수 있다. 4.2 K에서 A, B 자리의 초미세 자기장값은 H_{hf}(B)=518, H_{hf}(A)=486 kOe로 나타났으며, 이성질체 이동값은 δ_B=0.34, δ_A=0.30 mm/s로 이 값은 A, B 자리 모두 Fe³⁺에 해당된다[15]. Mössbauer 스펙트럼으로부터 측정된 sextet과 doublet의 면적 비를 Fig. 7에 나타내었으며, Fig. 7으로부터 차단온도 T_B=250 K로 결정하였다. (1)식을 차단온도(Blocking temperature) T_B로 표시하면 다음의 식으로 표시할 수 있다[16].

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

입자의 평균크기가 10 nm인 CoGa_{0.1}Fe_{1.9}O₄인 경우 Mössbauer 스펙트럼으로부터 측정된 T_B를 식(3)에 대입하여 자기이방성 상수를 구하였으며, 그 결과 자기이방성상수 K=3.0×10⁵ erg/cm³의 값을 얻을 수 있었다.

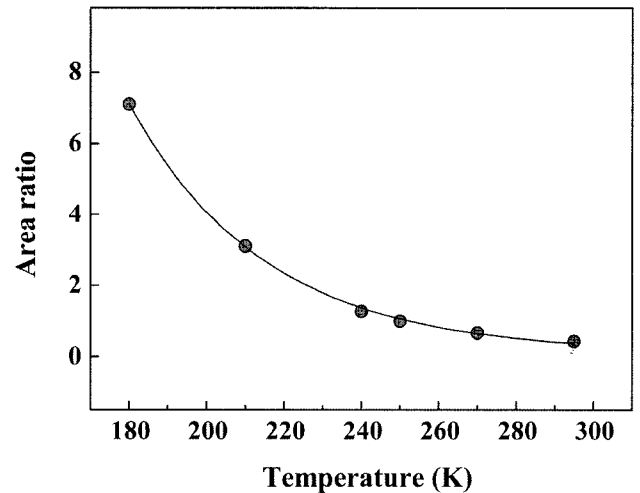


Fig. 7. Temperature dependence for the area ratio of the sextet to the doublet of CoGa_{0.1}Fe_{1.9}O₄ nanoparticle. The closed circles are the data collected by the Mössbauer spectrometer and the solid line is the fit using the exponential function.

cm³의 값을 얻을 수 있었다.

IV. 결 론

Sol-gel법을 이용하여 CoGa_{0.1}Fe_{1.9}O₄ 입자를 제조한 후 입자의 크기 및 자기적 성질을 x-선 회절법, SEM 측정과 Mössbauer 분광법, VSM을 이용하여 연구하였다. SEM 및 x-선 회절 실험으로부터 250°C에서 열처리한 입자가 순수한 cubic spinel 구조를 가지며, 평균입자 크기가 10 nm인 균일한 구형상임을 알 수 있었다. Mössbauer 분광실험 및 VSM 측정으로부터 250°C에서 열처리한 입자가 상온에서 초

상자성의 특성을 가지고 있음을 알 수 있었으며, 4.2에서 295 K까지 Mössbauer 스펙트럼을 취한 결과 초상자성의 특성을 잃어버리는 차단온도 T_B 는 250 K로 결정하였다. 또한 자기이방성상수 $K=3.0 \times 10^5$ erg/cm³의 값을 얻었다. 또한, 상온에서 이성질체 이동값이 $\delta_B=0.34$, $\delta_A=0.30$ mm/s로 A, B 자리 모두 Fe³⁺로 나타났다. 따라서 상온에서 초상자성의 특성을 갖으며, 균일한 분포와 구형인 10 nm인 CoGa_{0.1}Fe_{1.9}O₄는 온열치료, 약물전달 시스템, MRI의 조영제와 같은 바이오 의약품에 응용이 가능할 것이라 생각된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 기원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(수소에너지 사업단)의 지원에 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌

[1] S. H. Im, T. Herricks, Y. T. Lee, and Y. Xia, Chem. Phys. Lett. **401**, 19(2005).
 [2] S. V. Verdager and M. P. Morales, J. Phys. D: Appl. Phys. **37**, 2059(2004).
 [3] A. K. Gupta and S. Wells, IEEE Tran. on Nano. **3**, 66(2004).

[4] Y. Qiang, J. Antony, M. G. Marino, and S. Pendyala, IEEE Trans. on Magn. **40**, 3538(2004).
 [5] R. Hergt, W. Andra, C. G. d'Ambly, I. Hilger, W. A. Kaiser, U. Richter, and H. G. Schmidt, IEEE Trans. on Magn. **34**, 3745(1998).
 [6] N. A. Brusentsova, L. V. Nikitin, T. N. Brusentsov, Anatoly, A. Kuznetsov, F. S. Bayburtskiye, L. I. Shumakov, and N. Y. Jurchenko, J. Magn. Magn. Mater. **252**, 378(2002).
 [7] S. R. Ahmed, S. B. Ogale, G. C. Papaefthymiou, R. Ramesh, and P. Kofinas, Appl. Phys. Lett. **80**, 1616(2002).
 [8] S. Roy and J. Ghose, J. Appl. Phys. **87**, 6226(2000).
 [9] A. J. Rondinone, A. C. S. Samia, and Z. J. Zhang, J. Phys. Chem. B **103**, 6876(1999).
 [10] S. W. Lee, S. Y. An, S. J. Kim, and C. S. Kim, J. Korean Phys. Soc. **48**, 75(2006).
 [11] S. W. Lee, C. S. Kim, J. of Magnetism **10**, 84(2005).
 [12] 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).
 [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).

Mössbauer Studies of CoGa_{0.1}Fe_{1.9}O₄ Nanoparticles

Seung Wha Lee*

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

(Received 31 March 2006, in final form 14 April 2006)

CoGa_{0.1}Fe_{1.9}O₄ nanoparticles have been prepared by a sol-gel method. The structural and magnetic properties have been investigated by XRD, SEM, VSM and Mössbauer spectroscopy. CoGa_{0.1}Fe_{1.9}O₄ powder that was annealed at 250°C has spinel structure and behaved superparamagnetically. The estimated size of superparamagnetic CoGa_{0.1}Fe_{1.9}O₄ nanoparticle is around 10 nm. The hyperfine fields at 4.2 K for the A and B patterns were found to be 518 and 486 kOe, respectively. The blocking temperature (T_B) of superparamagnetic CoGa_{0.1}Fe_{1.9}O₄ nanoparticle is about 250 K. The magnetic anisotropy constant of CoGa_{0.1}Fe_{1.9}O₄ nanoparticle was calculated to be 3.0×10^5 ergs/cm³. CoGa_{0.1}Fe_{1.9}O₄ nanoparticle was annealed at 250°C will be used to candidate for biomedicine applications as magnetic carriers.

Key words : nanoparticles, superparamagnetic, Mössbauer spectroscopy, CoGa_{0.1}Fe_{1.9}O₄