

망간-철산화물 나노입자의 뫼스바우어 분광 연구

현성욱 · 심인보 · 김철성 *

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

강경수 · 박주식

한국에너지기술연구원, 대전광역시 유성구 장동 71-2, 305-343

(2008년 1월 11일 받음, 2008년 2월 1일 최종수정본 받음)

Polyol법을 이용하여 $MnFe_2O_4$ 나노입자를 제조하고, X-선 회절기(XRD)와 진동시료형 자화율 측정기(VSM)를 이용하여 결정학적 및 거시적인 자기적 특성을 분석하였고, 뫼스바우어(Mössbauer) 분광실험을 통하여 $MnFe_2O_4$ 물질의 초미세 상호작용에 대한 연구를 수행하였다. 고분해능 투과형 전자 현미경(High Resolution Transmission Electron Microscope; HRTEM)을 이용하여 입자의 크기를 분석한 결과, 대부분의 입자크기가 6~8 nm 정도의 분포를 가지는 매우 균일한 입자로 형성되었음을 확인할 수 있었다. X-선 회절실험의 분석 결과, $a_0 = 8.418 \pm 0.001 \text{ \AA}$ 의 격자상수를 가지는 입방정형의 스피넬 구조로써 그 공간군이 $Fd3m$ 임을 확인하였다. 상온에서의 VSM 측정결과 강한 초상자성 거동을 보였고, 뫼스바우어 분석결과로 상온에서 초상자성 영향에 따른 요동현상이 나타남을 관측할 수 있었다. 4.2 K에서는 6개의 공명흡수선이 2 set으로 존재하고 초미세 자기장 값(H_{eff})이 A-site의 경우 498 kOe, B-site의 경우 521 kOe 로 분석되었다.

주제어 : 뫼스바우어, 초상자성, 망간-철산화물, 나노페라이트

I. 서 론

최근 수 나노미터 크기에서 나타나는 독특한 물리적 특성들로 인하여 전이금속이 치환된 나노입자들에 관한 많은 연구가 수행되고 있다[2]. 특히, 스피넬 구조를 가지는 페라이트(*ferrite*), MFe_2O_4 ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, \text{ etc}$) 물질은 기록저장매체나 마이크로웨이브 소자, 전파흡수체 등 기존의 응용분야뿐 아니라, 수 나노미터 크기에서 나타나는 특성들을 이용한 온열치료(*hyperthermia*), 약물전달 시스템(*target drug delivery*), 자기공명영상장치(*magnetic resonance imaging; MRI*) 등 바이오 기술분야와 접목하여 활발한 연구가 이루어지고 있다[3]. $MnFe_2O_4$ 물질은 입방정형의 스피넬 구조를 갖는 대표적인 페라이트 물질 중의 하나로써, Mn 이온의 양이온 분포에 따라 *Iwakiite*와 *Jacobsite*라는 서로 다른 구조를 가지는 것으로 알려져 있다. 또한, $MnFe_2O_4$ 물질은 인덕터(*inductor*), 변압기(*transformer*), 요크코일(*york coil*) 등의 고주파 대역 응용에 쓰이는 물질로 잘 알려져 있는데, 최근 나노입자로 제조됨에 따라 그 크기나 표면 특성, 각 입자간의 응집정도에 따라서 MRI 조영제로 그 특성이 향상된다는 연구가 발표되었다[1]. 본 연구에서는 polyol법으로 $MnFe_2O_4$ 나노입자를 제조하여 XRD와 HRTEM으로 나노입자들의 분포와 결정구조에 대하여 연구하였고, VSM과 뫼스바우어 분

광기를 통하여 양이온의 분포에 따른 결정학적 특성 및 수 나노미터 크기를 갖는 $MnFe_2O_4$ 물질의 초상자성(*superparamagnetism*) 현상을 규명하였다.

II. 실험 방법

망간 페라이트($MnFe_2O_4$) 나노입자를 Polyol법을 이용하여 제조하였다[4, 5]. 시료의 합성을 위하여 순도 99.9% 이상의 iron(III) acetylacetonate($Fe(acac)_3$) 및 manganese(II) acetylacetonate($Mn(acac)_2$)를 출발물질로 이용하였다. 끓는점이 259 °C인 phenyl ether를 용매로 이용하고, oleylamine을 계면활성제로 첨가하여 균질한 $MnFe_2O_4$ 나노입자의 합성을 시도하였다. $Fe(acac)_3$ 와 $Mn(acac)_2$ 출발물질을 적정 당량비로 혼합하여 용매의 온도를 200 °C까지 천천히 올리면서 용해시킨 후, 최종적으로 용매의 끓는점(259 °C)까지 승온시켜 30분 동안 반응을 유지하였다. 상온으로 온도를 내린 후 원심분리기에 6500 rpm의 속도로 30분간 회전하여 용액과 시료와의 분리를 유도하였다. 이후, 2~3번의 에탄올 세척과정을 거쳐 단일상의 $MnFe_2O_4$ 나노입자를 획득하였다. 이렇게 획득한 시료의 결정구조를 확인하기 위하여 $CuK\alpha$ 선을 이용한 X-선 회절(Philips, X'Pert) 실험을 수행하였으며, 보다 정확한 입자 크기를 규명하기 위하여 HRTEM을 측정하였다. VSM을 이용하여 거시적인 자기적 특성을 관찰하였고, 보다 미시적인 자기적 특성을 알아보기 위하여 뫼스바우어 분광실험을 수행

*Tel: (02) 910-4752, E-mail: cskim@kookmin.ac.kr

하였다. 피스바우어 분광실험은 전기역학적 등가속도형 피스바우어 분광기로 측정하였으며 γ 선원은 Rh 금속에 확산시킨 실온상태의 50 mCi ^{57}Co 단일선을 사용하였다. 시료의 양은 ^{57}Fe 의 밀도가 0.214 mg/cm^2 이도록 하였고, 균일한 두께의 시료를 얻기 위하여 직경 1인치, 두께 0.005인치인 Be 판을 양면에 막아서 사용하였다. 저온실험을 위해서 RDK-205D Cold Head로 구성된 Janis사의 SHI-850 closed-cycle 냉동기를 사용하였고, 시료의 열 전달을 위해 냉매로 He 가스를 순환시켰으며 1 psi 압력을 유지하도록 하였다. 온도측정은 온도 조절기(Lake Shore사 Model 332형) 를 이용하여 $\pm 0.05 \text{ K}$ 의 온도 오차 정밀도와 10^{-6} Torr 이하의 진공도를 유지하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Polyol법으로 제조된 MnFe_2O_4 나노입자의 X-선 회절도를 Fig. 1에 나타내었다. 결정구조는 X-선 회절도의 피크 위치를 판단한 결과, $Fd3m$ 의 공간그룹을 갖는 입방정형 스피넬 구조로 분석되었고, 격자상수는 $a_0 = 8.418 \pm 0.001 \text{ \AA}$ 이었다. 제조된 시료의 평균입자크기를 구하기 위해 (311)면의 peak를 이용하여 Scherrer 공식

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta_B} \quad (1)$$

을 이용하였다. D_{hkl} 은 결정립의 크기, $\lambda(= 1.54056 \text{ \AA})$ 는 X-선 회절의 파장, B 는 (311)면 peak의 반폭치이고, θ_B 는 (311)면 peak에 해당하는 각도를 나타낸다. Sherrer 공식을 이용하여 구한 MnFe_2O_4 나노입자의 평균크기는 6.5 nm 이었다. 또한, X-선 회절법으로 X-선 밀도를 구한 결과 5.135 g/cm^3 의 값을 가짐을 알 수 있었다.

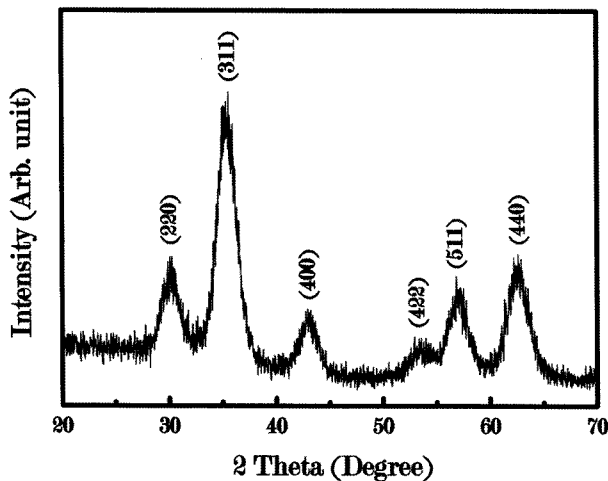


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of MnFe_2O_4 at room temperature.

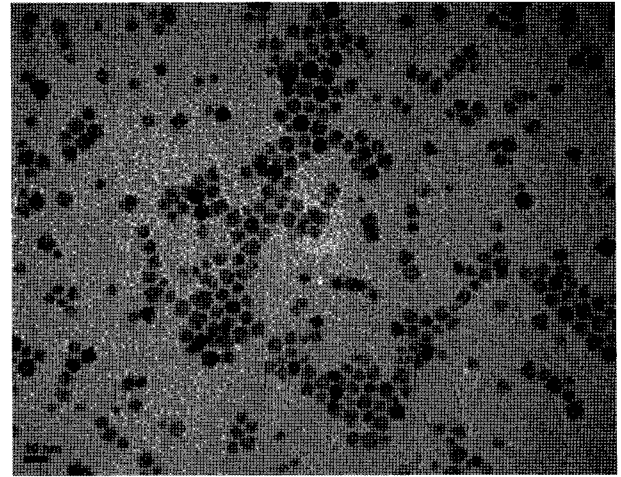


Fig. 2. HRTEM image of MnFe_2O_4 nanoparticles produced by the decomposition of $\text{Fe}(\text{acac})_3$ and $\text{Mn}(\text{acac})_2$ in phenyl ether.

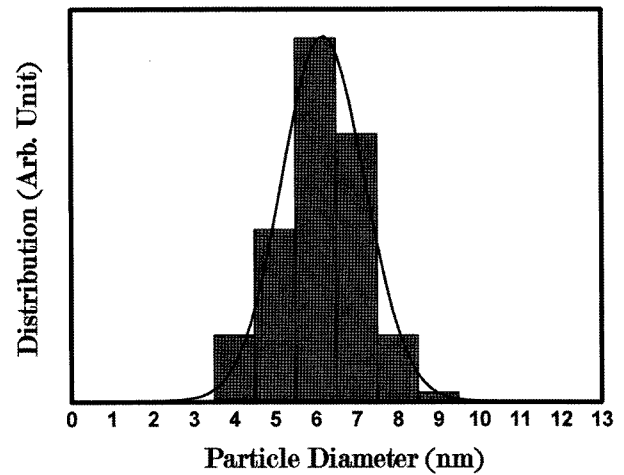


Fig. 3. Size distribution of MnFe_2O_4 nanoparticles.

MnFe_2O_4 시료의 정확한 입자크기를 알아보기 위하여 HRTEM을 이용하였고, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보이는 것처럼 각 입자들은 응집되지 않고 잘 분산되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한, HRTEM 결과를 통하여 각 입자들의 크기분포를 구하였고, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 분석결과, MnFe_2O_4 나노입자의 평균크기는 6.6 nm 로 X-선 회절실험의 결과와 일치함을 알 수 있었다.

MnFe_2O_4 시료의 자기적 성질을 VSM을 이용하여 최대 15 kOe 의 외부자기장을 인가하여 측정하였고, 그 자기이력곡선 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 자화값은 37.8 emu/g 이었고, 보자력은 0.007 Oe 로 거의 0에 가까운 값을 보였다. 이는 수 나노입자에서 나타나는 초상자성 현상과 일치하고, 이를 보다 명확히 규명하기 위하여 피스바우어 분광실험을 통하여 미시적 자성 이온의 거동에 대하여 살펴보았다.

수 나노입자의 자기적 거동을 확인하고자 피스바우어 분광

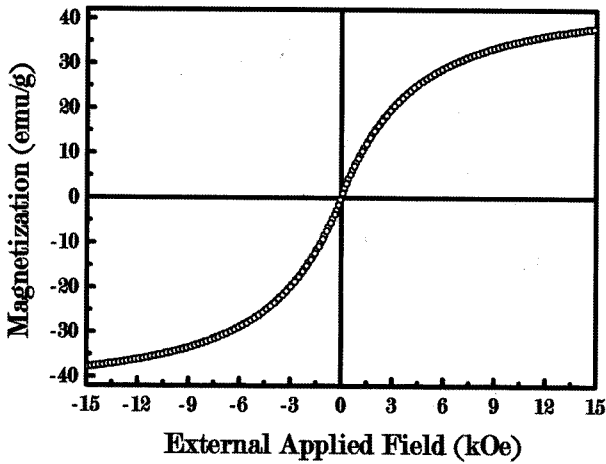


Fig. 4. Hysteresis loop of MnFe₂O₄ nanoparticles.

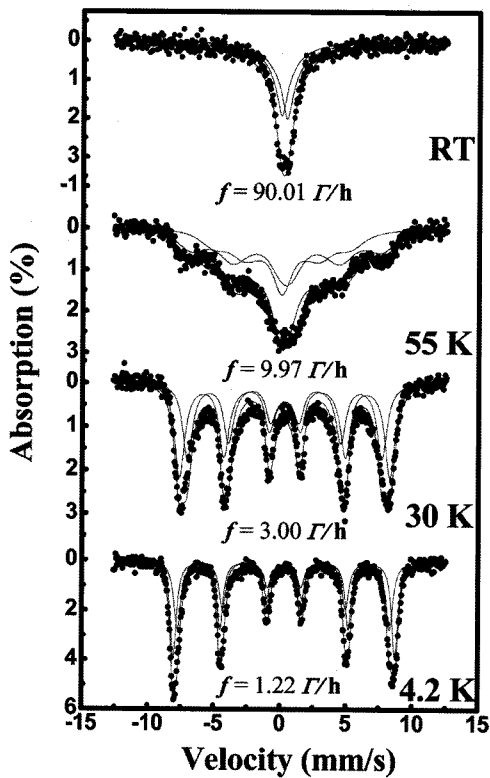


Fig. 5. Mössbauer spectra of MnFe₂O₄ at various temperatures.

실험을 4.2 K에서부터 상온까지 여러 온도에서 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 상온에서의 피스바우어 스펙트럼은 현재 많은 연구가 이루어지고 있는 여러 물질들에서의 초상자성과 같은 형태를 보이고 있는데 [6, 7], 이는 온도가 증가함에 따라 입자크기로 인한 열적 거동 현상과 내부에 형성된 자기장이 평형상태로 존재하지 않고, 열적 거동 현상의 우세로 인하여 마치 상자성과 같은 현상을 보이기 때문에 나타나는 결과로 이것은 VSM의 결과와도 일치한다. 4.2 K의

피스바우어 스펙트럼에서는 6개의 공명흡수선이 서로 다른 두 개로 나타남을 보여주고 있다. MnFe₂O₄는 (Mn_{1-x}²⁺Fe_x³⁺)_A[Mn_x²⁺Fe_{2-x}³⁺]_BO₄의 양이온 분포 모델로 설명할 수 있는데, 여기서 A-site는 사면체(tetrahedral) 구조이고, B-site는 팔면체(octahedral) 구조를 나타낸다 [8]. 4.2 K에서 공명흡수선에 대한 초미세자기장(H_{hf}) 값은 각각 498(A-site), 521(B-site) kOe 였으며, 이성질체 이동치(δ)는 0.31, 0.35 mm/s로 Fe 이온의 상태가 모두 +3 가임을 알 수 있다. 또한, 두 site의 면적비가 4:6(A:B)으로 완전한 역스피넬은 아닌, 두 site 모두에 Mn 이온이 존재하는 구조로 판단할 수 있었다. 따라서 양이온 분포에 따른 A, B 자리의 이온 점유는 (Mn_{0.2}²⁺Fe_{0.8}³⁺)_A[Mn_{0.8}²⁺Fe_{1.2}³⁺]_BO₄로 결론지을 수 있다. 온도가 증가함에 따라서 나타나는 급격한 공명흡수선의 변화는 초상자성 완화현상 모델(superparamagnetic relaxation effect model)을 적용하여 설명할 수 있다 [9]. 온도가 증가함에 따라 자기이방성 상수는 증가하게 되는데, 이는 스핀정렬을 유지하려는 내부의 자기에너지(magnetic anisotropy energy)가 증가하기 때문으로 판단된다. 반면 완화진동수의 변화는 거의 없다가 급격한 증가를 보이는데, 이는 자기에너지의 우세함으로 인해 완화현상이 유보되다가 온도가 더욱 증가함에 따라 열적 거동 효과가 자기에너지보다 크게 작용하기 때문으로 판단된다.

IV. 결 론

Polyol법을 이용하여 수 나노크기를 가지는 MnFe₂O₄ 물질을 제조하여 결정학적 및 자기적인 성질에 대하여 연구하였고, XRD, HRTEM, VSM, 피스바우어 분광기를 통하여 분석하였다. MnFe₂O₄ 나노입자의 결정구조는 스피넬의 입방정형 구조임을 알 수 있었으며, 나노입자의 평균크기는 6.6 nm 로 잘 분산되어 있음을 확인할 수 있었다. 피스바우어 분광실험을 수행하여 Fe 이온과 Mn 이온이 A, B-site ((Mn_{0.2}²⁺Fe_{0.8}³⁺)_A[Mn_{0.8}²⁺Fe_{1.2}³⁺]_BO₄) 모두에 위치함을 확인하였고, 상온에서 초상자성이 나타남을 알 수 있었다. 온도의 증가에 따른 비정상적인 선폭의 증가와 완화진동수의 급격한 증가를 초상자성 완화현상 모델(superparamagnetic relaxation effect model)을 적용하여 설명하였는데, 이는 자기에너지 보다 열적에너지에 의한 열적 거동 효과가 우세해짐에 따라 나타나는 현상으로 설명하였다.

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 연구 개발 사업 (21st Century Frontier R & D program)의 지원에 의해 수행되었으며, 이

에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] U. I. Tromsdorf, N. C. Bigall, M. G. Kaul, O. T. Bruns, M. S. Nikolic, B. Mollwitz, R. A. Sperling, R. Reimer, H. Hohenberg, W. J. Parak, S. Förster, U. Beisiegel, G. Adam, and H. Weller, *Nano Lett.*, **7**, 2422 (2007).
- [2] D. Zhang, X. Zhang, X. Ni, J. Song, and H. Zheng, *Chem. Phys. Lett.*, **426**, 120 (2006).
- [3] Q. Song, Y. Ding, Z. L. Wang, and Z. J. Zhang, *Chem. Mater.*, **19**, 4663 (2007).
- [4] C. R. Vestal and Z. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14312 (2002).
- [5] S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, and G. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 273 (2004).
- [6] L. Rebbouh, R. P. Hermann, F. Grandjean, T. Hyeon, K. An, A. Amato, and G. J. Long, *Phys. Rev. B*, **76**, 174422 (2007).
- [7] J. Balogh, D. Kaptás, I. Vincze, K. Temst, and C. V. Haesendonck, *Phys. Rev. B*, **76**, 052408 (2007).
- [8] H.-D. Pfannes, J. H. D. Filho, J. L. López, S. L. Pereira, P. C. Morais, and F. A. Tourinho, *Hyperfine Interact.*, **113**, 507 (1998).
- [9] M. Blume and J. A. Tjon, *Phys. Rev.*, **165**, 446 (1968).

Mössbauer Studies of Manganese Iron Oxide Nanoparticles

Sung Wook Hyun, In-Bo Shim, and Chul Sung Kim*

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

Kyung-Su Kang and Chu-Sik Park

Hydrogen Energy R&D Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

(Received 11 January 2008, in final form 1 February 2008)

We have prepared MnFe_2O_4 nanoparticles with polyol method. The crystallographic and magnetic properties were measured by using X-ray diffraction (XRD), vibrating sample magnetometer (VSM) and Mössbauer spectroscopy. The high resolution transmission electron microscope (HRTEM) shows uniform nanoparticle-sizes with 6~8 nm. The crystal structure is found to be single-phase cubic spinel with space group of $Fd\bar{3}m$. The lattice constant of MnFe_2O_4 nanoparticles is determined to be 8.418 ± 0.001 Å. Mössbauer spectrum of MnFe_2O_4 nanoparticles at room temperature (RT) shows a superparamagnetic behavior. In VSM analysis, the diagnosis of the superparamagnetic behavior is also shown in hysteresis loop at RT. Mössbauer spectrum at 4.2 K shows that the well developed two sextets are with different hyperfine field $H_{hfA} = 498$ (A-site) and $H_{hfB} = 521$ (B-site) kOe.

Keywords : Mössbauer spectroscopy, superparamagnetism, Mn-ferrite, nanoparticle