

자성 나노입자에서 양이온 분포의 크기 의존성

조준희 · 고상길 · 이환 · 안양규
건양대학교 나노바이오화학과, 논산 320-711

송기창
건양대학교 화학생명공학과, 논산 320-711

최은정*
건양대학교 안경광학과, 논산 320-711

(2006년 1월 19일 받음, 2006년 2월 2일 최종수정본 받음)

입자의 크기에 대한 스피넬 구조의 양이온 분포의 의존성을 조사하기 위하여 마이크로 에멀전법으로 합성된 자성 나노입자에 대한 외부 자기장 하에서의 포스바우어 분광 실험을 하였다. 제조된 입자의 결정구조는 입방 스피넬 구조이었으며, 입자의 크기가 작아짐에 따라 Fe^{3+} 이온이 팔면체 자리에서 사면체 자리로 이동하는 것이 확인되었다.

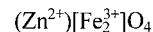
주제어 : 양이온 분포, 크기 의존성, 포스바우어

I. 서 론

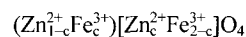
입자가 나노 크기로 감소하면 덩어리(bulk) 크기에서는 나타나지 않던 특이한 물리적, 화학적 현상이 관측된다. 자성 입자의 경우, 그 입자의 크기가 어떤 임계 크기 이하로 되면 단일 자기구역(single magnetic domain)화 되는데, 이때 자성 입자는 초상자성(superparamagnetism)을 띠게 된다[1]. 초상자성에 관한 연구는 최근 나노입자 합성기술의 발달과 더불어 입자 크기를 어느 정도 제어할 수 있게 된 다음부터 더욱 활기를 띠게 되었다[2]. 특히 자기기록 매체, 전파 흡수체, 자심, 중금속 폐수 처리 등에 널리 이용되고 있는 산화물 페라이트 $MO \cdot Fe_2O_3$ 를 나노 크기로 제조하여 초상자성을 띠도록 하면 그 응용 범위는 더욱 더 광범위해진다. 산화물 페라이트의 크기를 나노 크기화 하여 약물과 혼합한 후, 인체 내에서 무해성과 안정성이 입증된 생분해성 고분자인 PLGA나 PECA 등에 분포되도록 제조하면 약물전달체(DDS)로도 사용할 수 있으며[3], 자성유체로 제조하면 자성유체 sealing, 스피커 damper, 자성 잉크, 자기 센서, 자기 광학소자, 발전기의 열 교환기, 베어링 등에도 이용할 수 있다[4].

이렇게 광범위하게 응용될 수 있도록 해주는 초상자성은 입자가 나노 크기로 줄어들 때 나타나는 가장 대표적인 현상이다. 그러나 입자가 나노 크기로 줄어들면서 나타나는 현상들 중에는 초상자성 이외에도 여러 가지 현상들이 많이 있는데, 그 중 하나가 물질울 구성하고 있는 양이온들의 자리 분포

혹은 양이온 분포(cation distribution)에 대한 변화이다. 양이온들의 자리 분포에 대한 변화는 덩어리 상태일 때는 다음의 양이온 분포를 갖는



즉, 정스피넬(normal spinel) 구조를 갖는 것으로 알려진 아연 페라이트의 자성을 매우 극적으로 변화시킨다. 여기서 ()과 []은 각각 스피넬 구조에서의 A 자리(tetrahedral site)와 B 자리(octahedral site)를 나타낸다. 이러한 자리 분포를 갖는 덩어리 상태의 아연 페라이트는 약 10 K의 자기적 전이온도(magnetic transition temperature)를 갖는 반강자성체로 알려져 있다. 이러한 낮은 자기적 전이온도를 갖는 이유는 Zn^{2+} 이온이 스피넬 구조의 A 자리만 점유함과 동시에 0의 자기모멘트를 갖기 때문에 스피넬 구조에서 상대적으로 그 크기가 약한 Fe^{3+} 이온들간의 B-B 상호작용만이 나타나기 때문이다. 그러나 이러한 아연 페라이트를 나노 크기로 제조하면 A 자리를 점유하던 Zn^{2+} 의 일부가 B 자리(혹은 B 자리를 점유하던 Fe^{3+} 의 일부가 A 자리)로 이동하게 되어 다음과 같은 자리 분포를 갖는 혼합 스피넬(mixed spinel) 구조의 물질로 변화된다.



이러한 상태에서는 Fe^{3+} 이온들간의 A-B 상호작용이 나타나며, 이러한 결과는 아연 페라이트의 자기적 전이온도를 약 120 K까지 급격하게 상승시키는 원인이 된다[5]. 이처럼 나노 크기 입자에서의 양이온의 자리 분포에 대한 변화는 초상자

*Tel: (041) 730-5216, E-mail: ejchoi@konyang.ac.kr

성과는 별도로 물질의 자기적 성질을 크게 변화시키는 한 요인이 된다.

본 연구의 목적은 스핀넬 구조를 갖는 나노 크기의 산화물 페라이트에서 자기적 성질을 결정해 주는 중요한 요인 중의 하나인 양이온 분포가 입자들의 크기에 따라 어떻게 변하는지에 대한 추세를 정량적으로 연구하는데 있다. 이를 위하여 본 연구팀은 마이크로 에멀전법으로 6~10 nm 크기의 코발트 페라이트 자성 나노입자를 제조하였으며, 정확한 양이온의 분포를 도출하기 위하여 in-field 하에서의 뫼스바우어 분광 실험을 수행하였다.

II. 실험 방법

시료는 Fig. 1과 같은 방법으로 제조하였다[6]. 용매로는 이소옥탄을, 계면활성제로는 Aerosol_OT(Bis-dioctylsulfosuccinate sodium salt)를 사용하였다. 염기성 용액으로는 탄산나트륨 0.2 M 수용액을 만들어 사용하였으며, 코발트 페라이트 자성 나노입자를 합성하기 위한 출발 금속물질로는 몰 비 1:2인 $\text{CoCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{FeCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액을 만들어 사용하였다. 금속 이온의 에멀전 용액은 0.2 M의 AOT 이소옥탄 용액에 금속 이온 수용액을 AOT에 대한 물의 농도비 $w=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$ 가 10~25이 되도록 첨가하여 만들었다. 탄산나트륨 수용액의 에멀전 역시 금속염 수용액과 같은 방법으로 제조하였다. 코발트 페라이트의 전구 물질인 cobalt-iron hydroxide carbonate의 초미립 침전을 얻기 위한 반응은 코발트(II)와 철(III)이 녹아있는 에멀전 용액과 염기성 수용액의

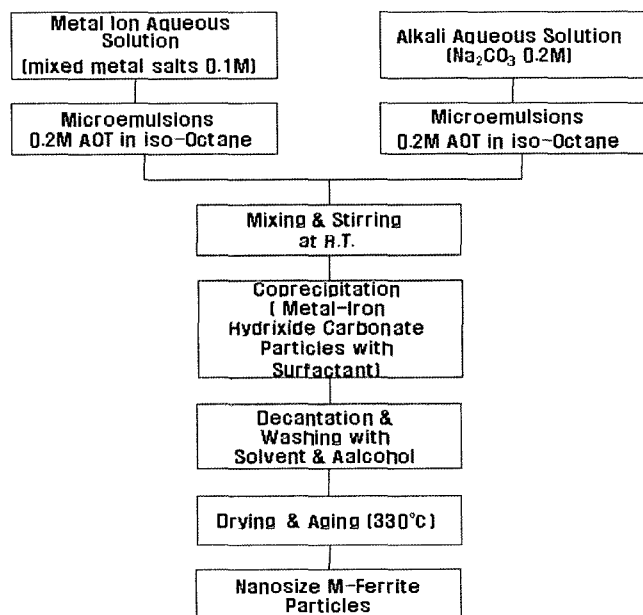


Fig. 1. Schematic flowchart for the preparation process of samples.

에멀전 용액을 같은 부피비로 혼합, 교반하여 얻었다. 혼합 에멀전은 2시간 이상 교반한 후, 침전물이 가라앉도록 실온에서 방치하였다. 이와 같은 방법으로 얻은 침전물은 이소옥탄으로 침전물이 풀려 콜로이드가 될 때까지 씻어 주었다. 얻어진 콜로이드는 우선 실온에서 용매를 날려보내 침전물을 얻고, 다시 110 °C의 건조기에서 최종적으로 건조하였다. 전구 물질인 cobalt-iron hydroxide carbonate의 입자를 보기 위해 시료를 알코올에 넣고 분산시킨 후, 탄소 막이 피복된 구리-그리드에서 TEM 관찰을 하였다. 건조된 침전물로부터 물과 이산화탄소를 날려보내고, 코발트 페라이트 결정을 얻기 위하여 대기 분위기의 330 °C에서 6시간 열처리 하여 최종 물질을 제조하였다.

이와 같이 합성된 페라이트 분말 시료에 대한 입자의 형상 및 크기 등을 관찰하기 위하여 TEM 관찰을 하였으며, 결정 구조 해석을 위하여 X-선 회절도를 취하였다. 그리고 양이온의 자리 분포 및 미시적인 자기적 특성을 평가하기 위하여 zero-field 및 in-field 하에서의 뫼스바우어 스펙트럼을 취하였다. 이때 사용된 뫼스바우어 분광기는 전기역학적 drive를 이용한 등가속도형이며, 감마선원은 Rh 금속 내에 ^{57}Co 를 확산시켜서 만든 10 mCi 단일선이 사용되었다. 감마선 검출기는 1기압의 Xe-CO₂ 혼합기체를 넣은 비례계수기를 1900 V에 걸어 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

측정된 나노 크기의 입자들에 대한 평균적인 크기는 TEM 관측 후, Popplewell 등이 제안한 다음과 같은 Log-normal 분포 $f(\ln x)$ 를 이용하여 구했다[7].

$$f(\ln x)d(\ln x) = \frac{\exp(-(\ln x - \langle \ln x \rangle)^2 / 2\sigma^2)}{\sqrt{2\pi}\sigma} d\ln x$$

여기서 x 는 입자의 크기이며, $\langle \ln x \rangle$ 은 $\ln x$ 의 평균이고, σ 는 $\ln x$ 의 표준편차이다. 이 식은 다음과 같이 고쳐 쓸 수 있다. 즉,

$$f(x)dx = \frac{\exp(-(\ln(x/x_m))^2 / 2\sigma^2)}{\sqrt{2\pi}\sigma x} dx$$

여기서 x_m 은 x 의 평균이고, $\langle \ln x \rangle = \ln(x_m)$ 이다. Fig. 2에 나타난 실선은 이와 같은 분포함수를 최소자승법에 맞추어 컴퓨터로 계산한 평균 크기 7.9 nm 입자들에 대한 분포도이다. 분석된 결과에 의하면 제조된 4개 입자들에 대한 평균 크기는 각각 6.9, 7.9, 8.8 그리고 10.0 nm이었다.

제조된 시료들의 결정구조 확인을 위하여 X-선 회절실험을 하였다. X-선 회절도의 분석 결과에 의하면 제조된 모든 시

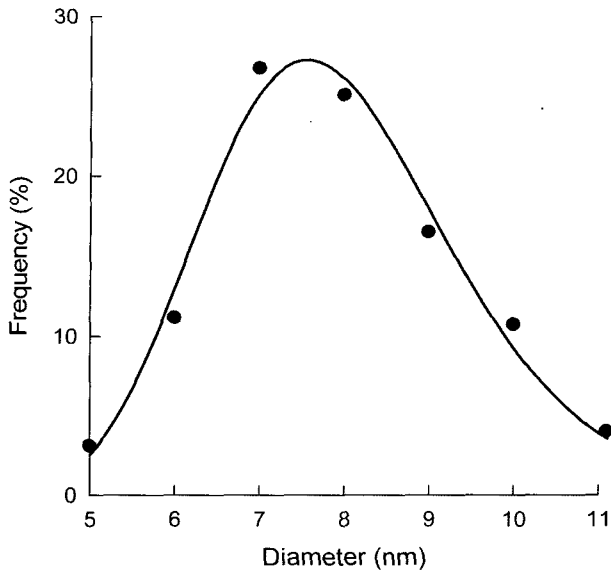


Fig. 2. Size distribution of particles with a diameter of 7.9 nm.

료들에 대한 결정구조는 입방 스피넬 구조로 확인되었다. 한편 격자상수는 각 회절선으로부터 얻은 결정상수 $a_0(\theta)$ 를 Nelson-Riley 함수에 대하여 그릴 때 나타나는 직선의 절편

값 즉, Nelson-Riley 함수 값이 0이 되는 a_0 값을 컴퓨터에 의해 최소자승법으로 맞추어 계산하였다. 계산된 격자상수의 값은 입자의 크기 순에 따라 각각 8.386, 8.390, 8.894, 8.894 Å로 결정되었다.

Fig. 3은 액체헬륨 온도에서 취한 zero-field 뫼스bauer 스펙트럼들이다. 그림에서 알 수 있듯이 제조된 시료 전체에 대하여 6개의 well-defined 공명 흡수선들이 관측되었다. 이는 시료가 해당 온도에서 자기적 질서를 띠고 있음을 의미하는 것이다. 그러나 이들 스펙트럼은 덩어리 상태에서의 스펙트럼과는 큰 차이를 보이고 있다. 즉, 덩어리 상태에서의 스펙트럼에서는 A 및 B 자리로부터 각각 발현되는 공명 흡수선들이 선명하게 분리되어 나타나지만, 나노 크기의 입자에서는 이들의 선폭이 매우 넓어져 중첩되어 나타난다는 것이다[8]. 이 때문에 나노 크기의 입자에 이러한 스펙트럼으로부터는 A 및 B 자리를 점유하고 있는 Fe^{3+} 이온의 점유율을 정확히 알아내는 것이 어렵다. 따라서 본 연구에서는 이러한 중첩된 스펙트럼을 분리시킨 후, 양이온의 자리분포를 정확히 결정할 목적으로 외부자기장 하에서 즉, in-field 하에서의 뫼스bauer 분광 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이때 인가된 외부자기장의 크기는 6 T이며, 방향은 감마

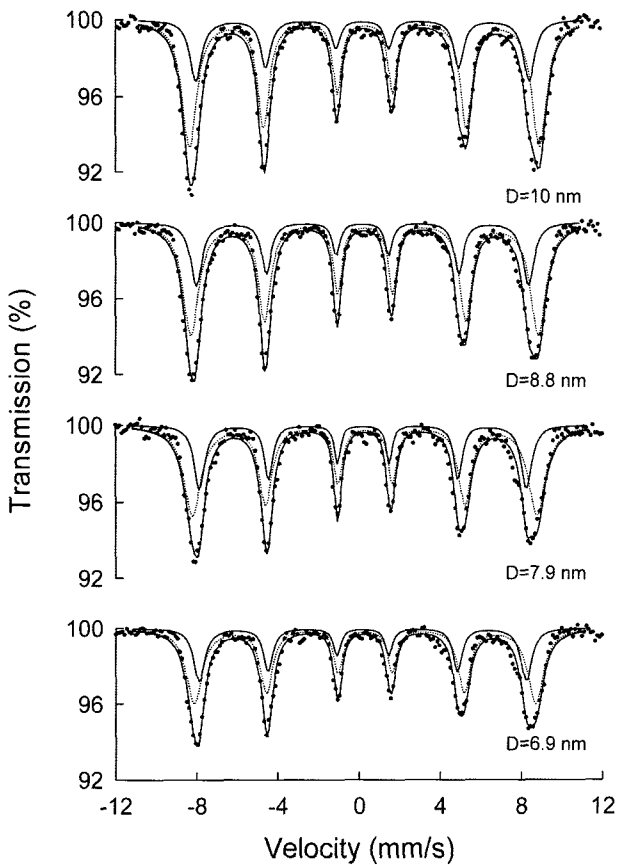


Fig. 3. Mössbauer spectra of samples at liquid helium temperature.

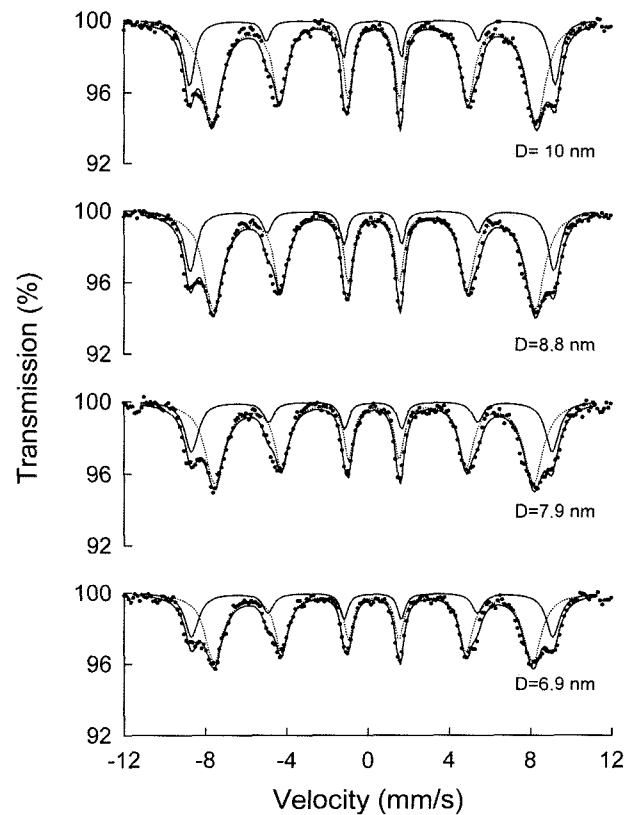


Fig. 4. Mössbauer spectra of samples at liquid helium temperature under an external field of 6.0 T.

Table I. Size dependence of various parameters at liquid helium temperature.

Size (nm)	Site	H_i (kOe)	Area ratio 3 : x : 1	Reduced area	Area of 1 st line	I_A/I_B	c	Cation distribution for Fe ³⁺ ions	H_{hf} (kOe)
6.9	A	552	3 : 1.0546 : 1	.2996	.0889	.4983	.33	0.67	507
	B	487	3 : 1.8895 : 1	.7004	.1784				
7.9	A	551	3 : 0.9650 : 1	.2771	.0837	.4445	.38	0.62	506
	B	487	3 : 1.7588 : 1	.7229	.1883				
8.8	A	555	3 : 0.8648 : 1	.2565	.0791	.4052	.42	0.58	508
	B	491	3 : 1.7138 : 1	.7435	.1952				
10	A	558	3 : 0.7597 : 1	.2332	.0735	.3624	.47	0.53	509
	B	495	3 : 1.6724 : 1	.7668	.2028				

선의 진행 방향과 나란한 방향이다. 그림에서 알 수 있듯이 in-field 하에서의 뫼스바우어 스펙트럼에서는 A 및 B 자리에서 발견되는 공명 흡수선들이 각각 선명하게 분리되어 있다. 이처럼 A 및 B 자리에서 발견되는 공명 흡수선들이 각각 분리되는 이유는 외부자기장이 A 및 B 자리에서 발견되는 각각의 초미세 자기장에 대하여 각각 반대의 효과를 일으키기 때문이다[9].

본 연구에서는 양이온의 분포를 결정하기 위하여 다음과 같은 2 세트의 섹스텝 로렌시안 선형

$$y = \frac{1}{2\pi} \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^6 \frac{A_{ji} \Gamma_{ji}}{(x - V_{ji})^2 + \left(\frac{\Gamma_{ji}}{2}\right)^2}$$

을 이용, in-field 하에서의 뫼스바우어 스펙트럼을 분석하였다. 여기서 j 는 A-site 및 B-site로부터 각각 발견되는 2 세트의 섹스텝 스펙트럼을 나타내며, A_{ji} , Γ_{ji} , V_{ji} 는 각각 j set의 i 번째 공명 흡수선의 면적, 선폭(FWHM) 그리고 공명 흡수선의 위치에 대한 속도값을 나타낸다. 이때 스펙트럼의 면적에 대한 통상적인 구속 조건인 좌우 대칭성을 고려하여

$$\Gamma_{ji} = \Gamma_{j(7-i)}, \quad A_{ji} = A_{j(7-i)}$$

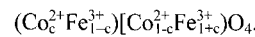
이 되도록 하였으며, 외부자기장에 의해 2번째와 5번째 공명 흡수선의 면적이 0이 되는 경우에는 그 면적값을 0으로 하였다. 이와 같은 2 세트의 섹스텝 로렌시안 선형 및 구속 조건 하에서 측정된 뫼스바우어 스펙트럼을 비선형 최소자승법으로 분석하면 각 set에 대하여 다음과 같은 초미세 자기장 H , 전기4중극자 분열치 E'_Q , 그리고 이성질체 이동치 δ 에 대한 정보를 얻을 수 있다.

$$H = \frac{v_6 - v_1}{(g_0 - 3g_1)\mu_N} \cdot \frac{E_0}{c}$$

$$E'_Q = \frac{1}{4}(v_6 - v_5 + v_1 - v_2)$$

$$\delta = \frac{3v_1 + 2v_2 + v_3 + v_4 + 2v_5 + 3v_6}{12}$$

이와 같은 분석 방법으로 분석한 결과를 Table I에 나타내었다. 여기서 제1열은 제조된 시료의 평균 입도의 지름을 나타내며, 제2열은 스핀넬 구조에서 양이온들이 점유하는 두 자리를 나타낸다. 제3열의 H_i 는 in-field 하의 ⁵⁷Fe 원자핵에서 관측되는 총 초미세 자기장(total magnetic-hyperfine field)이며, 제4열은 1, 2, 3번 공명 흡수선의 상대적인 비로 1번 선과 3번 선의 비는 3 : 1로 고정시켰다. 제5열은 스펙트럼의 분석으로부터 계산된 A 및 B 자리에 대한 면적의 합이 총 1이 되도록 환산한 것이다. 제6열은 제4열과 제5열로부터 계산된 1번(또는 6번) 공명 흡수선의 면적이며, 제7열은 제6열로부터 계산된 B 자리에 대한 A 자리의 면적비이다. 제8열은 제7열을 근거로 계산된 Fe³⁺ 이온의 A 및 B 자리 점유량이다. 여기서 CoFe₂O₄의 양이온에 대한 자리 분포는



으로 가정하였으며, 공명 흡수선의 상대적인 세기인 I_A 대 I_B 의 비와 c 의 상관 관계는

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{1-c}{1+c}.$$

으로 가정하였다. 제9열은 제8열로부터 계산된 각 자리에서의 Fe³⁺ 이온에 대한 점유도이다. 마지막으로 제10열은 zero-field 하에서의 초미세 자기장 값이다.

Fig. 5에 Table I을 바탕으로 그린 입자의 평균 크기에 대한 Fe³⁺ 이온의 A 및 B자리 점유량(a) 및 zero-field 하에서 얻어진 초미세 자기장의 크기(b)를 비교하여 나타내었다. Fig. 5의 (a)를 보면 입자의 크기가 작아짐에 따라 B 자리의 Fe³⁺ 이온의 양은 감소하고 있으며, 동시에 A 자리의 Fe³⁺ 이온의 양은 증가하고 있음을 알 수 있다. 스핀넬 구조에서의 전체 Fe³⁺ 이온의 양은 일정하게 유지되므로 이러한 결과는 결국

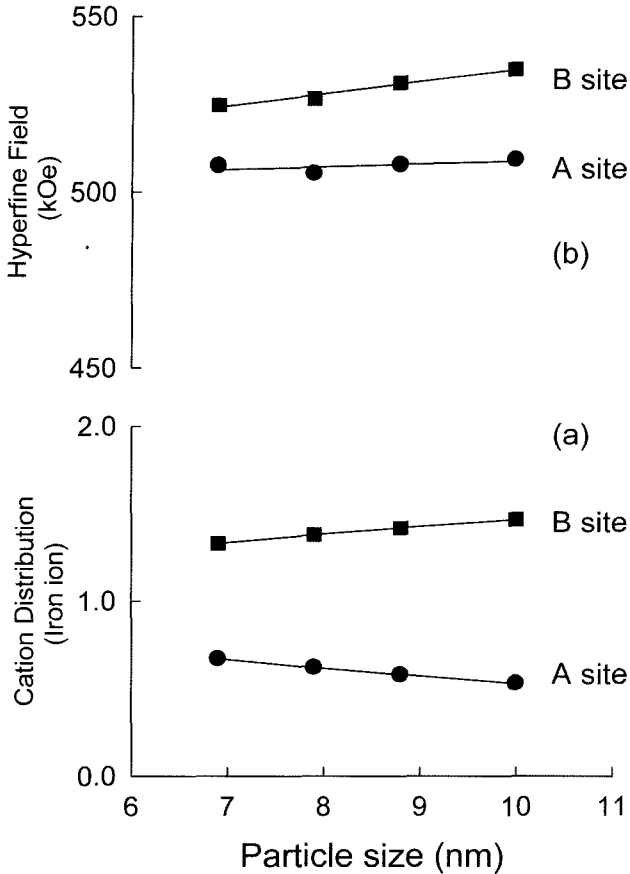


Fig. 5. Size dependence of Fe concentration and hyperfine field at liquid helium temperature.

입자의 크기가 작아지면 B 자리의 Fe³⁺ 이온은 점차 A 자리로 이동하고 있고 있음을 나타내주는 것이다. Fig. 5의 (b)는 입자의 크기에 따른 초미세 자기장의 변화를 보여주고 있다. 두 자리 모두의 초미세 자기장은 입자의 크기가 작아짐에 따라 감소하고 있다. 이는 다음과 같이 해석할 수 있다. 즉, 표면에서의 자성 원자의 스핀은 덩어리나 혹은 입자 내부에서의 초교환 상호작용에 상대적으로 약하다. 입자의 크기가 작아진다는 것은 이처럼 약한 초교환 상호작용을 받는 자성 원자의 수가 상대적으로 많아진다는 뜻이며, 이는 곧 입자 전체의 평균 초미세 자기장의 감소에 대한 원인이 된다. Fig. 5의 (b)의 실험 결과는 이러한 사실을 잘 보여주고 있다.

IV. 결 론

마이크로 에멀전법으로 코발트 페라이트 자성 나노입자를

제조하였다. 제조된 입자의 범위는 6.9~10 nm의 크기를 가지고 있었으며, 결정 구조는 제조된 모든 입자들에 대하여 입방 스피넬 구조이었다. Zero-field 및 in-field 하에서의 피스바우어 분광 실험을 수행하였으며, 그 결과 스피넬 구조에서의 양이온 분포 및 초미세 자기장이 입자의 크기에 의존함을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2004년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국 학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2004-002-C00079).

참고문헌

- [1] C. P. Bean and J. D. Livingston, J. Appl. Phys. **30**, Suppl. 120S(1959).
- [2] K. Sato, K. Haneda, M. Seki, and T. Iijima, Appl. Phys. A **50**, 13(1990), H. H. Hamedh, Z. Xia, R. Forhrweiser, B. J. McCormick, R. J. Willey, and G. Busca, J. Appl. Phys. **76**(2), 1135 (1994), J. G. S. Duque, M. A. Macedo, N. O. Moreno, J. L. Lopez, and H.-D. Phanes, J. Mang. Mang. Mater. **226-230**, 1424(2001).
- [3] A. Kishia, J. B. Dressman, S. Yoshioka, Y. Aso, and Y. Yakeda, J. Controlled Release **13**, 83(1990).
- [4] T. Takada, Development and Application of Synthesizing Technique of Spinel Ferrite by the Wet Method Ferrites: Proceedings of the International Conference, Sep.-Oct. Japan (1980).
- [5] G. F. Goya and H. R. Rechenberg, J. Magn. Magn. Mater. **196-197**, 91(1999).
- [6] C. M. Sorenson and K. J. Klabunde, IEEE Trans. Mang. **28**(5), 3180(1992).
- [7] J. Popplewell and L. Sakhnini, J. Magn. Magn. Mater. **149**, 72(1995).
- [8] S. J. Kim, S. W. Lee, S. Y. An, and C. S. Kim, J. Mang. Magn. Mater. **215-216**, 210(2000).
- [9] A. Ślawska-Waniewska, P. Didukh, J. M. Greneche, and P. C. Fannin, J. Magn. Magn. Mater. **215-216**, 227(2000).

Size dependence of Cation Distribution in Magnetic Nanoparticles

Jun Hee Cho, Sang Kil Ko, Hwan Lee, and Yangkyu Ahn

Department of Chemistry, Konyang University, Nonsan 320-711, Korea

Ki Chang Song

Department of Chemical Engineering, Konyang University, Nonsan 320-711, Korea

Eun Jung Choi*

Department of Ophthalmic Optics, Konyang University, Nonsan 320-711, Korea

(Received 19 January 2006, in final form 2 February 2006)

In order to investigate the dependence of the particle size on the cation distribution in the spinel structure, Mössbauer spectra were taken in the presence of an external magnetic field for the magnetic nanoparticles prepared by using a microemulsion method. The crystals are found to have a cubic structure. The results show that as the particle sizes decrease, Fe^{3+} ions migrate from the octahedral site to tetrahedral site.

Key words : cation distribution, size dependence, Mössbauer