

## 코발트 나노 입자가 도입된 초상자성 고분자 박막의 제조 및 자성 연구

김유경 · 윤명근 · 김영미 · 비탈리볼코프 · 박일우\*

한국기초과학지원연구원  
서울시 성북구 안암동5가 126-16번지

송호준

한국기초과학지원연구원  
광주시 북구 용봉동 300번지

(2003년 2월 3일 받음, 2003년 3월 13일 최종수정본 받음)

고분자 재료인 이온교환수지 박막 안에서의 이온교환반응과 전기화학적 환원반응을 이용하여 코발트 나노 입자를 제조하였다. 코발트 나노 입자의 구조와 자기특성을 투과전자현미경과 초전도양자간섭기를 이용하여 고찰하였다. 투과전자현미경 결과로부터 고분자 박막(MF-4SK) 1 gram에 코발트가  $7.8 \times 10^{19}$  atoms 포함된 시편에서 코발트가 나노 크기로 입자를 형성하고 있음을 확인하였으며, 자기측정 결과로부터 코발트 나노 입자가 blocking temperature( $T_B$ ) 이상에서 초상자성을 나타내는 것을 확인하였다. 온도에 따른 자화 측정 곡선으로부터 500 Oe 자기장 하에서  $T_B$ 가 대략 185 K인 결과를 얻었으며, 300 K에서의 자화곡선(M-H 곡선) 결과를 이용하여 Langevin function fit하여 계산한 코발트 입자의 평균 반경은 4.0 nm로, 투과전자현미경으로 관찰한 크기와 일치하는 것을 확인하였다. 이 결과는 고분자 박막 내에서 코발트 나노 입자가 자성 단상(single domain) 구조를 이루고 있음을 보여주는 것으로, 강자성 나노 입자들의 초상자성 거동을 고찰하였다.

주제어 : 코발트나노입자, 초상자성, 이온교환수지(MF-4SK), 블록킹온도

### I. 서 론

최근에 고밀도 데이터 저장기술 혹은 스핀-전자 장치 등의 응용 분야의 기본 재료로써 사용하기 위하여 강자성 나노 입자를 제조하려고 하는 연구가 여러 방면에서 시도되어 오고 있다[1-2]. 강자성 나노 입자들이 나타내는 특징적인 거동의 하나는  $T_B$  이하의 온도에서는 전형적인 강자성을 나타내지만  $T_B$  이상의 온도에서 초상자성이 발현되는 것인데 초상자성은 단상을 이루는 입자들의 자기 이방성 에너지가 열에너지를 극복하지 못했을 때 나타난다[3-7]. 강자성 나노 입자들로 이루어진 전자 장치나 고집적 기억 소자들의 안정성은 강자성 나노 입자들의 초상자성 전이에 의해서 좌우되는데 초상자성의 한계를 극복하는 것이 관건이며, 이를 위하여 초상자성 영역에서 자성 기구를 이해하고자 하는 연구가 활발히 진행 중이다.

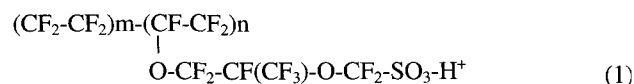
독립된 입자들로 이루어진 자성 물질을 만드는 방법에는 입자를 증착시키는 방법으로써, carbon nanotubes 또는 nanocages를 이용하여 자성 물질을 채우는 방법과 나노 크기 정도의 공간을 갖고 있는 폴리카보네이트 박막을 이용하여 자성 돌출을 전자증착(electrodeposits) 시키는 방법 등이 있다 [7-9]. 고분자 재료인 이온교환수지를 이용하는 방법은 강자

성 나노 입자를 제조하는 주목 받는 방법이라고 볼 수 있는데, 이는 고분자 내에서 이온 교환 반응을 이용하는 것으로 제조 과정이 간단하고 입자 크기와 분포도를 비교적 쉽게 조절할 수 있는 장점이 있기 때문이다.

본 연구는 이온교환수지 박막에 이온교환반응과 환원반응을 이용하여 제조한 코발트 나노 입자들이 나타내는 초상자성에 대한 것으로, Langevin function fit하여 계산한 입자의 반경을 투과전자현미경으로 관찰한 입자 크기와 비교하였으며, 강자성 나노 입자들의 초상자성 연구 이론들에 입각하여 본 연구의 결과를 논하였다.

### II. 실험방법

이온교환 반응계로 perfluorinated ion-exchange polymeric membrane 고분자 박막을 이용하였다. 본 실험에서 사용한 재료는 perfluorinated sulfocation-exchange polymeric membrane (상품명: MF-4SK, 두께: 0.190 mm)로써, Nafion 117 (Dupont)로 널리 알려져 있는 고분자 박막과 유사한 재료이며 이 고분자의 화학 구조식은 다음과 같다.



고분자 박막에서 sulfogroup 개수, 물 분자 그리고 결합하

\*Tel: (02)920-0720, E-mail: iwpark@kbsi.re.kr

고 있는 이온 등에 의해서 기공과 이온 결합 채널이 형성되는데 이러한 채널의 구조는 여러 분석 방법을 통하여 자세히 알려져 있다. 이온 채널의 길이는 대략 10 nm 미만, 폭은 대략 4 nm 정도라고 알려져 있는데 수분 함량과 결합 이온의 종류에 따라서 달라지게 된다[10].

본 연구에서 도입하고자 하는 강자성 금속으로 강자성이 비교적 강한 코발트 금속을 이용하였으며 코발트 이외의 다른 전이금속에 대한 연구를 함께 진행하고 있다. 코발트는 코발트가 이온 상태로 결합하고 있는, 물이 포함된 형태의 염으로부터 얻었으며, 재료로 순도 99% 이상의 이수염화코발트( $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )를 사용하였다. 고분자 박막 내에서 고분자 가지사슬 말단에 이온결합 형태로 존재하고 있는 코발트 이온이 코발트로 환원되면서 강자성의 나노 입자들을 형성하게 되는데 고분자 박막 내에서 형성된 나노 입자들의 크기는 단위 질량의 고분자 박막에 포함되어 있는 강자성 금속의 함량과 고분자의 이온 채널 크기에 의해 영향을 받게 되는데 다음 Fig. 1에 반응 기구를 도식화하였다.

이 실험에서는 고분자 박막 1 gram에 대하여 코발트 2가 양이온 ( $\text{Co}^{2+}$ )이 고분자 박막의 반응기에 최대치로 치환 가능한 양의 대략 30% 정도에 해당하는 농도를 설정하였으며, 기술하는 모든 실험은 동일한 코발트 함량을 가진 고분자 박막 시편 [ $7.8 \times 10^{19}$  Co atoms/1g of MF-4SK]을 사용하였고, 이 시편의 제조 방법은 다음과 같다.  $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 초순수로 녹여 0.133 mmole( $7.8 \times 10^{19}$  atoms) 수용액을 만든 후에, 고

분자 박막을 1 gram 취하여 수용액에 넣고 상온에서 24시간 반응시켰다. 수용액에서 코발트 이온은 자유롭게 이동하면서 고분자 박막으로 확산 침투되는데 고분자 가지사슬 말단의  $\text{SO}_3^-$ 기와 이온 결합하면서 고분자 박막 내에 고정된다. 이렇게 고분자 박막에 고정된 코발트 이온을 전기 화학적 환원 반응을 통하여 코발트 금속으로 환원시켰다. 환원제로 1N의  $\text{NaBH}_4$  수용액을 사용하였으며 코발트가 이온 상태로 존재하는 고분자 박막을 수용액에 넣고 상온에서 30분간 교반시키면서 환원 반응시켰다.

고분자 박막에 포함된 코발트 농도는 유도결합플라즈마 원자방출분광기(ICP-AES, JY138 Ultrace, Jobin Yvon)를 이용하여 반응 전과 후의 수용액에 있는 코발트 이온 농도를 측정함으로써 구하였다. 반응 후의 수용액에 남아 있는 코발트 이온 개수는  $1 \times 10^{17}$ 개로 초기 수용액의 코발트 이온( $7.8 \times 10^{19}$  atoms) 대부분이 고분자 박막에 치환되었다고 볼 수 있다.

코발트 금속이 포함된 고분자 박막을 투과전자현미경(FE-TEM: Field Emission-Transmission Electron Microscope: Tecnai F20-UT, Philips)과 초전도양자간섭기(SQUID: Superconducting Quantum Interference Device Magnetometer: MPMS5, Quantum Design)를 이용하여 구조와 자기 특성을 고찰하였다. 자기장의 세기를 500 Oe로 고정시켜 5 K에서 300 K까지의 온도에 따른 자화(magnetization)를 측정하였으며, 10 K, 100 K, 200 K 그리고 300 K에서 자화곡선( $M-H$  곡선)을 구하였다. 자화는 초기에 자기장을 걸어주지 않은 상태에서 온도를 5 K로 낮추고 자화를 측정하는 방법(ZFC: zero field cooling)과, 초기에 자기장을 가한 상태에서 온도를 낮추어서 자화를 측정하는 방법(FC: field cooling), 두 가지 방법을 사용하여 각각의 결과를 얻었다.

### III. 실험결과 및 고찰

Fig. 2에 자기장의 세기를 500 Oe로 하였을 때 코발트 나노 입자가 도입된 고분자 박막의 온도에 대한 자화 측정 곡선을 나타내었다. ZFC로부터 측정된 자화 곡선( $M_{ZFC}$ )과 FC로 측정된 자화 곡선( $M_{FC}$ ) 결과를 살펴보면 강자성 나노 입자들이 가지는 전형적인 초상자성의 거동을 나타내는데,  $M_{ZFC}$ 으로부터  $T_B$ 가 185 K 정도인 것과  $T_B$  이하에서 온도가 증가함에 따라서 자화가 증가하는 현상을 관찰하였다. Fig. 3에는 다른 온도((a) 300 K, (b) 200 K, (c) 100 K, (d) 10 K)에 대한 자화곡선을 나타내었다. Fig. 3(a)을 보면 가해진 자기장이 증가함에 따라 자화가 급격히 증가하는 현상을 볼 수 있으며 5 Oe 미만의 작은 보자력(coercivity,  $H_c$ )를 갖으며 자기이력곡선(hysteresis loop)을 거의 나타내지 않았다. 이것은 강자성 입자들이 아주 작은 크기로 형성되어 있고, 입자간의 스핀들이

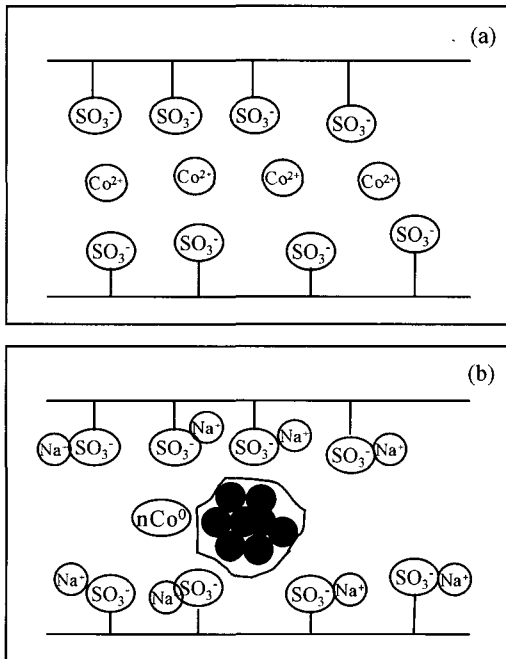


Fig. 1. Schematic representation of perfluorinated membrane channel fragments: (a) after sorption  $\text{Co}^{2+}$ , (b) After recovering from  $\text{Co}^{2+}$  to  $\text{Co}^0$ .

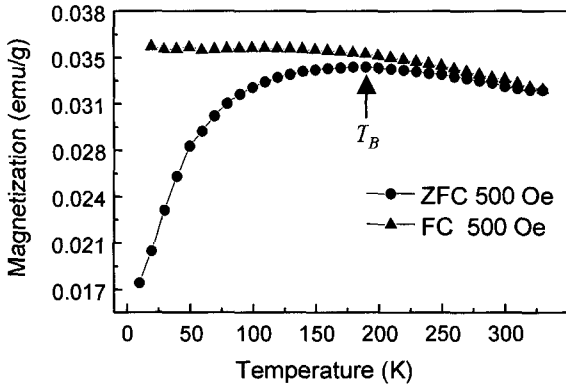


Fig. 2. Temperature dependence of magnetization at applied field of 500 Oe, the blocking temperature is about 185 K.

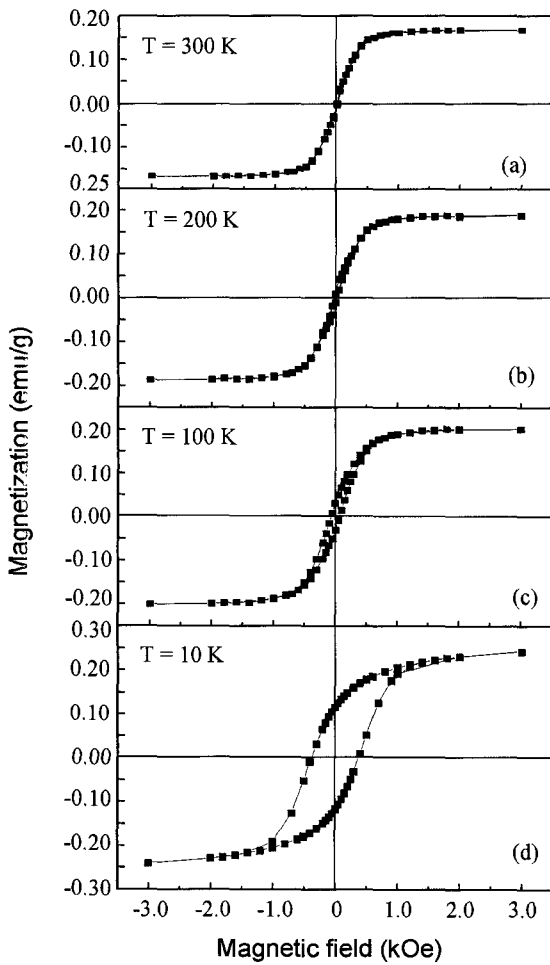


Fig. 3. Field dependence of magnetization at (a) 300 K, (b) 200 K, (c) 100 K and (d) 10 K, respectively.

서로 상호작용을 하지 못하고 독립적으로 반응하면서 초상자성의 이완 운동을 하기 때문이다[6]. Fig. 3(b, c, d)의 자화곡선을 보면 온도가 감소할수록 포화자화( $M_s$ ) 값이 커지는 것을 볼 수 있으며 또한 자기이력곡선이 뚜렷이 나타나며  $H_c$

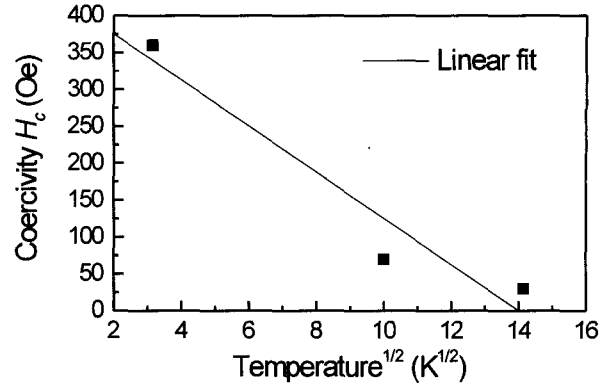


Fig. 4. The plot of coercivity ( $H_c$ ) vs  $T^{1/2}$ .

값이 커지는 것을 관찰할 수 있다.

초상자성 이론에 의하면[5, 11-13],  $H_c$ 는  $T_B$  이하에서 온도에 대한 다음 식 (2)를 따른다고 알려져 있는데, Fig. 4에 자기이력곡선으로부터 구한 10 K, 100 K, 200 K에서의  $H_c$  값들과 이 데이터들로부터 linear fit한 결과를 함께 나타내었다.

$$\frac{H_c}{H_{co}} = 1 - \left(\frac{T}{T_B}\right)^{1/2} \quad (2)$$

그림에서 알 수 있듯이 실험 결과와 식 (2)를 사용하여 linear fit한 결과가 어느 정도 일치하고 있음을 볼 수 있다.  $T^{1/2}$ 과 그 온도에서의  $H_c$  값으로 least-square fit한 결과로부터 0 K에서의  $H_c(H_{co}) \sim 400$  Oe와  $T_B \sim 196$  K를 구하였다. 여기서 계산된  $T_B$ 는 Fig. 2에서 온도에 따른 자화 곡선인  $M_{ZFC}$ 로부터 구한  $T_B$ , 즉 자화가 최대값을 가질 때의 온도 ( $\sim 185$  K)와 상당히 근접하고 있음을 알 수 있다. 강자성 나노 입자의 자화는  $T_B$  이상에서 열에너지가 자기장에 대하여 정렬하려고 하는 자기모멘트보다 크기 때문에 가해진 자기장에 대해서 자유롭게 배열한다. 따라서  $T_B$  이상에서 자화곡선은 Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 자기이력곡선을 나타내지 않을 것이다. 초상자성 상태에서 자화  $M$ 은 표준 Langevin function [13-15]에 의해서 다음과 같은 관계식 (3)을 갖는데 여기서  $M_0 = N\mu$  ( $N$ : 총 입자수)이다.

$$\frac{M}{M_0} = \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \left(\frac{k_B T}{\mu H}\right) \quad (3)$$

입자모멘트  $\mu$ 는  $M_s(V)$ 로  $M_s$ 는 bulk 상태의 포화자화 (saturation magnetization)이며 ( $V$ )는 입자의 평균 부피를 의미한다. Fig. 5는 고분자 박막에서 코발트 나노 입자들의 300 K에서의 자화곡선의 결과와 Langevin function fit으로 계산한 값이 잘 일치함을 보여준다. 고분자 박막에 흡착된 코발트 나노 입자의 자화를 least-square fit한 결과로부터  $M_0 \sim 0.94$  emu/g와 입자모멘트  $\mu \sim 3.85 \times 10^4 \mu_B$ 를 구하였다. Bulk

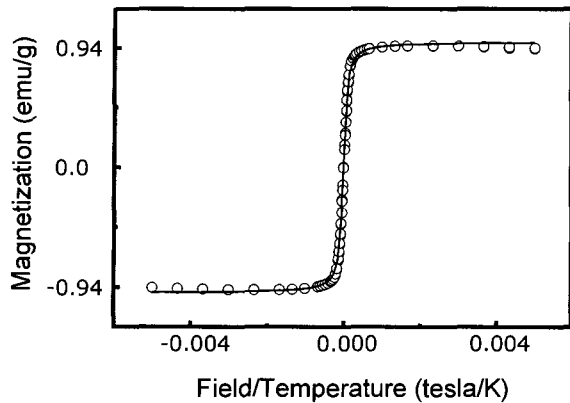


Fig. 5. The plot of magnetization as a function of H/T with Langevin fitting at 300 K.

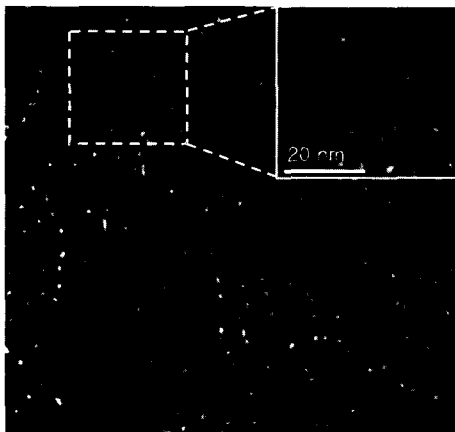


Fig. 6. FE-TEM image of the cobalt nanoparticles in the polymer (170 nm × 170 nm). The inset shows the magnified TEM image of the area noted by a small rectangle.

코발트의 포화자화( $M_s$ :  $1430 \text{ emu/cm}^3$ )[16] 값을 이용하여 평균 입자 부피  $\langle V \rangle = 2.44 \times 10^{-19} \text{ cm}^3$ 를 계산하였으며, 입자 형상이 구형이라고 가정하였을 경우 반경이 대략 4 nm에 해당한다. Fig. 6에 FE-TEM 결과를 나타내었다. TEM 사진에서 코발트 나노 입자의 반경이  $4 \pm 2 \text{ nm}$  분포를 이루고 있는 것을 볼 수 있는데 이 결과는 Langevin function fit으로부터 계산한 값과 일치하고 있음을 확인할 수 있다. 단상 이론(single domain theory)에서 단상을 이룰 수 있는 코발트 입자의 최대 반경이 10.5 nm라고 알려져 있으며[17], 실험 결과로부터 우리가 얻은 평균 반경 4 nm 정도의 코발트 나노 입자들은 최대 반경보다 작은 크기를 갖으므로 자성 단상 구조를 갖는다고 할 수 있다.

#### IV. 결 론

고분자 박막 내에서 코발트 나노 입자들을 성공적으로 제작하였음을 FE-TEM과 SQUID 측정을 통하여 확인하였다. 또한, 고분자 박막 내의 코발트 나노 입자들이  $T_B$  이상에서 초상자성 거동을 보이면서 single domain을 이루고 있는 강자성 나노 입자들의 전형적인 특성을 잘 따르고 있음을 확인하였다.

#### 감사의 글

이 논문은 과학기술부의 국가지정연구실 사업의 지원에 의하여 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- [1] D. J. Sellmyer, M. Yu and R. D. Kirby, *Nanostruct. Mater.* **12**, 1021(1999).
- [2] D. L. Leslie-Pelecky and R. D. Rieke, *Chem. Mater.* **8**, 1770(1996).
- [3] J. L. Dormann, D. Fiorani and E. Tronc, in: I. Prigogine, S. A. Rice (Eds.), *Advanced in Chemical Physics*, Vol. CXVIII, Wiley, New York, 1997.
- [4] Q. Chen and R. J. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3156(1998).
- [5] X. C. Sun, X. L. Dong and J. A. Toledo, *J. Nanosci. Nanotech.* **1**, 291(2001).
- [6] J. M. Coey and D. Khalafalla, *Phys. Status Solidi A* **11**, 229 (1972).
- [7] M. E. McHenry, S. A. Majetich, J. O. Artman, M. DeGraef and S. W. Staley, *Phys. Rev. B* **49**, 11358(1994).
- [8] V. P. Dravid, J. J. Host, M. H. Teng, D. Elliott, J. Hwang, D. L. Johnson, T. O. Mason and J. R. Weertman, *Nature* **374**, 602 (1995).
- [9] J. Meier, B. Doudin and J. Ansermet, *J. Appl. Phys.* **79**(8), 6010(1996).
- [10] S. F. Timashev and I. V. Poluyan, *Physical Chemistry of Membrane Processes*, Ellis Horwood Ltd., 1991.
- [11] L. Neel, *Acad. Sci. URSS* **228**, 664(1949).
- [12] W. F. Brown, *Phys. Rev.* **130**, 1677(1963).
- [13] M. E. McHenry, S. A. Magetich and E. Kirkpatrick, *Mater. Sci. Eng. A* **204**, 19(1995).
- [14] S. W. Charles, J. Popplewell, in: E. P. Wohlfarth (Ed), *Ferromagnetic materials*, North-Holland, Amsterdam, 1982.
- [15] I. S. Jacobs, C. P. Bean, I. G. T. Rado, H. Shul (Eds), *Magnetism*, Academic Press, New York, 1963.
- [16] R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials*, John Wiley & Sons, New York, 2000.
- [17] W. Gong, H. Li, Z. Zhao and J. Chen, *J. Appl. Phys.* **69**(8), 5119(1991).

## Studies on the Synthesis and Magnetic Properties of Cobalt Nanoparticles in the Polymer Film

Y. Kim, M. Yoon, Y. M. Kim, V. Volkov and I.-W. Park\*

*Seoul branch, Korea Basic Science Institute, 126-16, Anam-Dong, Seongbuk-Ku, Seoul, Korea*

H. J. Song

*Kwang-ju branch, Korea Basic Science Institute, 300, Yongbong-dong, Book-gu, Kwang-ju, Korea*

(Received 3 February 2003, in final form 13 March 2003)

Superparamagnetic properties of self-aggregated cobalt nanoparticles in the perfluorinated ion-exchange polymeric membrane (MF-4SK) prepared by ion-exchange and recovery methods were investigated by transmission electron microscopy (TEM) and superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer at various temperatures. Our experimental results show that cobalt nanoparticles in MF-4SK for the concentration of  $7.8 \times 10^{19}$  atoms per 1 g of polymer membrane exhibit superparamagnetic properties above the average blocking temperature ( $T_B$ ), which is determined to be around 185 K at applied field of 500 Oe. The average particle radius of 4.0 nm achieved from *Langevin* function fit is in good agreement with TEM observations. This experimental evidence suggests that cobalt nanoparticles in polymer film obey a single domain theory. The results are discussed in the light of current theory for the superparamagnetic behavior of magnetic nanoparticles.

**Keywords :** nanoparticles, superparamagnetism, MF-4SK, blocking temperature