

## 초상자성 코발트 페라이트 나노입자에 대한 자화 및 자기엔트로피 변화

안양규

건양대학교 나노바이오화학과, 충남 논산시 내동 26번지, 320-711

최은정\*

건양대학교 환경광학과, 대전광역시 서구 가수원동 685, 302-718

(2008년 1월 15일 받음, 2008년 2월 1일 최종수정본 받음)

초상자성 코발트 페라이트 나노입자를 제조하여 자화 및 자기엔트로피 변화를 조사하였다. 제조된 시료는 전형적인 입방 스피넬 구조를 띠고 있었다. 5 K와 300 K에서의 최대 자화는 덩어리 상태에서의 최대 자화보다 작은 값을 가졌다. 시료의 초상자성적 거동은  $M$  vs.  $H/T$  곡선의 겹침에 의해 확인되었다. 열역학적 이론을 바탕으로 자기엔트로피의 변화에 대한 온도 의존성을 도출한 결과, 온도가 높을수록 자기엔트로피의 변화는 더 크게 감소하는 것으로 나타났다.

주제어 : 페라이트, 초상자성, 자화, 자기엔트로피 변화

### I. 서 론

입자가 나노 크기로 감소하면 덩어리 크기에서는 나타나지 않던 특이한 물리적, 화학적 현상이 관측된다는 것은 이미 널리 알려져 있는 사실이다. 가장 대표적인 현상들로는 초상자성 완화현상과 나노입자 표면에서 나타나는 표면효과가 있다. 이러한 현상들은 나노입자 제조기술의 발달과 더불어 입자 크기를 어느 정도 제어할 수 있게 된 다음부터 더욱 활기를 띠게 되었다[1]. 특히 자기기록 매체, 전파 흡수체, 자심, 중금속 폐수처리 등에 널리 이용되고 있는 산화물 페라이트를 나노 크기로 제조하면 그 응용 범위를 더욱 더 넓힐 수 있다. 페라이트 입자의 크기를 나노 크기로 제조하여 약물과 혼합한 후, 인체 내에서 무해성과 안정성이 입증된 생분해성 고분자 등에 분포되도록 하면 약물전달체로도 사용할 수 있으며[2], 자성유체로 제조하면 자성유체 sealing, 스피커 damper, 자성잉크, 자기센서, 자기 광학소자, 발전기의 열교환기, 베어링 등에도 이용할 수 있다[3].

본 연구에서는 이러한 응용 범위가 무궁무진한 산화물 페라이트 나노입자를 제조하여 이에 대한 자화의 특성과 이로 부터 나타나는 자기엔트로피의 변화를 알아보기 위하여 코발트 페라이트 나노입자를 제조하여 자화를 측정하고,  $M$  vs.  $H/T$  곡선을 통하여 초상자성적 거동을 확인하고, 열역학적 이론을 바탕으로 자기엔트로피의 변화에 대한 온도 의존성을 도출하였다.

### II. 실험 방법

시료는 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 출발물질로는  $\text{CoCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{FeCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였다. 용매로는 이소옥탄올, 계면활성제로는 Aerosol OT를 사용하였다. 염기성 용액으로는 탄산나트륨 0.2 M 수용액을 사용하였다. 코발트 페라이트 전구물질인 cobalt-iron hydroxide carbonate의 초미립 침전을 얻기 위한 반응은 코발트(II)와 철(III)이 녹아있는 에멀전 용액과 염기성 수용액의 에멀전 용액을 같은 부피비로 혼합, 교반하여 얻었다. 침전물을 얻어, 건조 후 대기 분위기의 330 °C에서 6시간 열처리를 하여 최종 물질을 제조하였다.

구조 해석을 위하여 X-선 회절 실험을 하였다. X-선 분석 결과에 의하면 제조된 시료는 크기 7.9 nm, 격자상수 8.40 Å 인 전형적인 입방 스피넬 구조를 띠고 있었다. 자기적 특성을 평가하기 위하여 SQUID 자화를 측정기를 이용하여 자화 실험을 하였으며, 이때 인가된 최대 자기장은 50 kOe이고, 측정된 온도의 범위는 5~300 K이다.

### III. 결과 및 고찰

Fig. 1에 5 K와 300 K에서의 자화곡선을 나타내었다. 시료는 50 kOe의 강한 자기장에서도 포화되지 않고 있다. 5 K에서의 잔류자화는 10.7 emu/g이며, 보자력은 14.3 Oe이다. 5 K와 300 K에서의 최대 자화는 각각 24.3 emu/g과 17.2 emu/g으로 측정되었다. 50 kOe에서 측정된 이러한 최대 자화는 같은 온도에서 측정된 덩어리 상태의 시료에 대한 포화 자화인

\*Tel: (042) 600-6331, E-mail: ejchoi@konyang.ac.kr

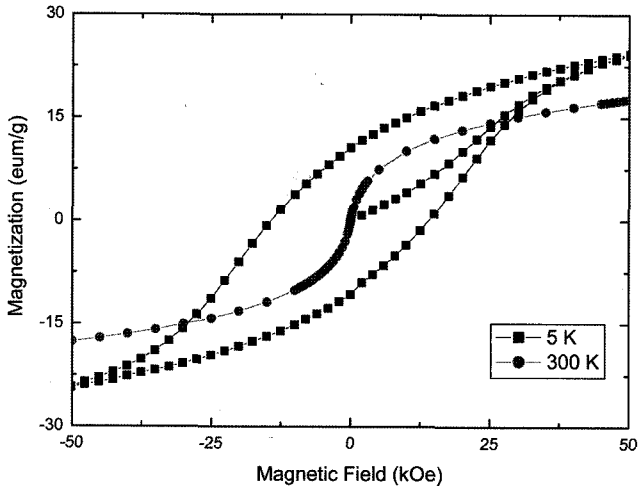


Fig. 1. Magnetization curves of Co-ferrite nanoparticles measured at 5 and 300 K.

93.9 emu/g(5 K)과 80.8 emu/g(300 K)에 비하면 훨씬 작은 값이다[4]. Blaskov 등의 보고에 의하면 나노 크기에서의 이러한 자화의 감소는 입자의 크기가 작아지면서 발생하는 불완전한 결정학적 구조 및 표면 효과로 인한 스핀 기울어짐에 그 원인이 있다[5].

Fig. 1에서 알 수 있듯이 5 K에서 측정된 자화곡선에서는 자기이력현상이 나타나고 있다. 즉, 잔류자화와 보자력은 모두 0이 아니다. 이는 5 K에서 입자가 강자성 상태에 있다는 것을 의미한다. 그러나 300 K에서는 자기이력현상이 나타나지 않는다. 즉, 300 K에서는 인가된 외부자기장으로 인한 자기에너지에 비하여 입자의 열에너지가 상대적으로 커서 열적 평형상태에 있다는 것을 의미한다. 이는 입자들이 300 K에서는 초상자성 상태에 있다는 것을 의미한다.

입자들의 이러한 초상자성적 거동은 상자성 상태의 자화곡

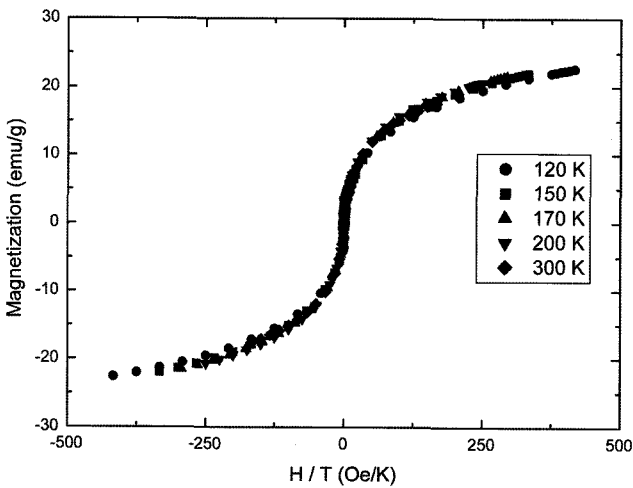


Fig. 2. Magnetization curves as measured at various temperatures superimpose when  $M$  is plotted as a function of  $H/T$ .

선에 대한  $M$  vs.  $H/T$  곡선의 겹침으로부터 확인할 수 있다 [6]. 본 연구에서 제조된 시료가 초상자성적 거동을 보이고 있는지를 확인하기 위하여 120~300 K에 대한  $M$  vs.  $H/T$  곡선을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 모든 곡선들이 잘 겹치고 있다. 이로부터 120 K 이상에서 입자는 초상자성적 거동을 하고 있음을 확인할 수 있다.

열역학 이론에 의하면 자기장이 0에서  $H$ 까지 변할 때 온도  $T$ 에서 일어나는 자기엔트로피 변화(magnetic entropy change)는 다음과 같다.

$$\Delta S_M(T, H) = S_M(T, H) - S_M(T, 0) = \int_0^H \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad (1)$$

여기서, 맥스웰 관계식 중의 하나인

$$\left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$$

을 이용하면 식 (1)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\Delta S_M(T, H) = \int_0^H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (2)$$

이 식을 이용하면 자기엔트로피의 변화를 구할 수 있다. 즉, 좁고 불연속적인 자기장 및 온도 간격으로 측정된 등온자화 곡선과 식 (2)의 다음의 근사식 (3)을 이용하면 자기엔트로피 변화를 근사적으로 계산할 수 있다.

$$\Delta S_M(T, H) = \sum_i \frac{M_i - M_{i+1}}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_i \quad (3)$$

여기서  $M_i$ 와  $M_{i+1}$ 은 자기장  $H_i$  하에서 측정된 각각 온도  $T_i$ 와  $T_{i+1}$ 에서의 자화값이다.

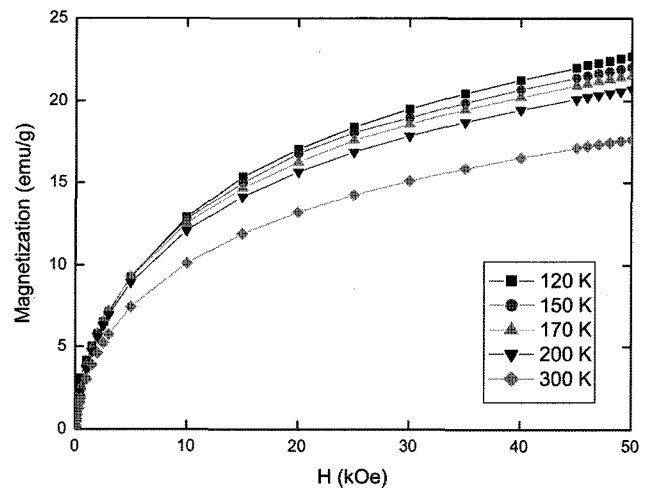
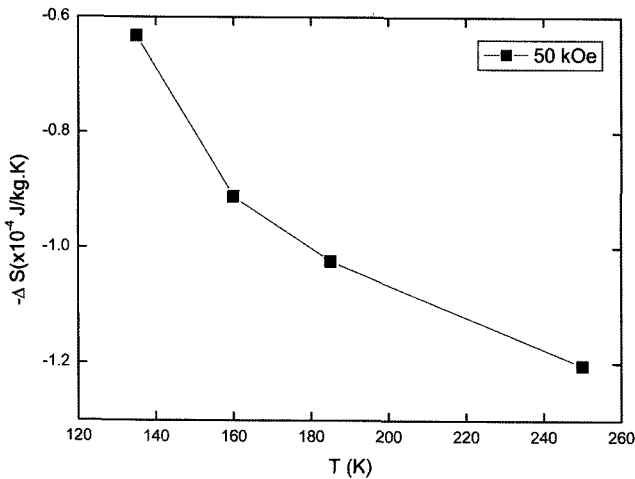


Fig. 3. Isothermal magnetization curves measured at different temperatures.

**Table I.** Magnetic entropy change at different temperatures.

T (K)	135	160	185	250
$\Delta S_M (\times 10^{-4} \text{ J/kg}\cdot\text{K})$	-0.63	-0.91	-1.02	-1.21



**Fig. 4.** Temperature dependence of magnetic entropy change.

Fig. 3은 120~300 K의 초상자성 상태에서 측정된 등온자화 곡선을 나타낸다. 여기서 얻어진 자화 및 온도의 값과 식 (3)을 바탕으로 자기엔트로피의 변화를 계산하였고, 그 결과를 Table I과 Fig. 4에 나타내었다. Table I에서의 온도는 각 온도구간에 대한 평균온도이다. 결과에 의하면 측정된 온도의 범위(120~300 K)에서는 온도가 높을수록 엔트로피의 감소가 큰 것으로 확인되었다.

#### IV. 결 론

초상자성 페라이트 나노입자의 자화 및 자기엔트로피 변화를 조사하기 위하여 마이크로 에칭전법으로 시료를 제조하였다. 제조된 시료는 격자상수 8.40 Å인 전형적인 입방 스핀넬

구조를 띠고 있었다. 5 K에서의 잔류자화는 10.7 emu/g이며, 보자력은 14.3 Oe이며, 5 K와 300 K에서의 최대 자화는 각각 24.3 emu/g과 17.2 emu/g이었다. 이러한 값은 같은 온도에서 측정된 덩어리 상태의 시료에 대한 포화자화인 93.9 emu/g (5 K)과 80.8 emu/g(300 K)에 비하면 훨씬 작은데, 이러한 나노 크기에서의 자화의 감소는 입자의 크기가 작아지면서 발생하는 불완전한 결정학적 구조 및 표면 효과로 인한 스핀 기울어짐에 그 원인이 있는 것으로 해석될 수 있다. 시료의 초상자성적 거동이 M vs. H/T 곡선의 일치에 의해 확인되었다. 측정된 온도의 범위에서 열역학적 이론에 의하여 계산된 자기엔트로피의 변화는 온도가 높을수록 더 크게 감소하는 것으로 나타났다.

#### 감사의 글

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

#### 참고문헌

- [1] L. Gama, A. P. Diniz, A. C. F. M. Costa, S. M. Rezende, A. Azevedo, and D. R. Cornejo, *J. Magn. Magn. Mater.*, **384**, 97 (2006).
- [2] X. Li and C. Kural, *J. Magn. Magn. Mater.*, **349**, 264 (2003).
- [3] A. K. Gupta and M. Gupta, *Biomaterials.*, **26**, 3995 (2005).
- [4] R. Pauthenet, *Ann. Phys.*, **7**, 710 (1952).
- [5] V. Blaskov, V. Petkov, V. Rusanov, L. M. Martinez, B. Martinez, J. S. Muoz, and M. Mikhov, *J. Magn. Magn. Mater.*, **162**, 331 (1996).
- [6] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison Wesley, Massachusetts (1972) pp. 410-418.

## Magnetization and Magnetic Entropy Change in Superparamagnetic Co-Ferrite Nanoparticle

Yangkyu Ahn

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

Eun Jung Choi\*

*Department of Ophthalmic Optics, Konyang University, Daejeon 302-718, Korea*

(Received 15 January 2008, in final form 1 February 2008)

In order to the magnetization and magnetic entropy change for superparamagnetic ferrite nanoparticles, ultrafine cobalt ferrite particles were synthesized using a microemulsion method. The peak of X-ray diffraction pattern corresponds to a cubic spinel structure with the lattice constant  $8.40 \text{ \AA}$ . The average particle size, determined from X-ray diffraction line-broadening using Scherrer's, is  $7.9 \text{ nm}$ . The maximal magnetizations measured at 5 and 300 K are  $24.3 \text{ emu/g}$  and  $17.2 \text{ emu/g}$ , respectively. Superparamagnetic behavior of the sample is confirmed by the coincidence of the  $M$  vs.  $H/T$  plots at various temperatures. According to the thermodynamic theory, magnetic entropy change decreases with increasing temperature.

**Keywords :** ferrite, superparamagnetism, magnetization, magnetic entropy change